

SCIENCE

270. BAND · HEFT 6 · 1989

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

U.I.C.

MAR 13 1990

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE

DER CHEMISCHEN UND DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK VON

LIBRARY

H.-J. BITTRICH, W. EBELING, W. SCHIRMER

UNTER MITWIRKUNG VON

G. GEISELER, R. ROMPE, E. STEGER, G. VOJTA

Internationaler Wissenschaftlicher Beirat (1989-1993)

J.-E. DUBOIS, Frankreich; G. ERTL, Berlin-West; E. U. FRANCK, BRD;
V. I. GOLDANSKI, UdSSR; I. GYARMATI, Ungarn; J. HABER, Polen;
N. ISE, Japan; D. JOU, Spanien; P. KLAEBØE, Norwegen; P.-O. LÖWDIN,
Schweden; H. H. MANTSCH, Kanada; I. PRIGOGINE, Belgien;
M. T. RÄTZSCH, DDR; P. RATNASAMY, Indien; W. G. ROTHSCHILD, USA;
E. D. SHCHUKIN, UdSSR; J. M. THOMAS, Großbritannien



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.-G. · LEIPZIG

Manuskripte bitten wir in Schreibmaschinenschrift (Original, kein Durchschlag) zu richten an die Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie, Hausvogteiplatz 5-7, Berlin, DDR-1086 oder an die Herausgeber
 Prof. Dr. Dr. H.-J. Bittrich, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, Geusaer Straße, Merseburg 6, DDR-4200
 Prof. Dr. W. Ebeling, Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin, DDR-1040
 Prof. Dr. W. Schirmer, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199

Die Manuskripte verbleiben bis zur Auslieferung der Sonderdrucke im Verlag.

Über den Korrekturengang orientiert später ein den Korrekturabzügen beigegefügtes Hinweisblatt. Von jeder Arbeit werden 25 Sonderdrucke kostenlos geliefert. Weitere Sonderdrucke stehen bei rechtzeitiger Bestellung gegen Erstattung der Kosten zur Verfügung. Nachdrucke und Übersetzungen sind nur mit Genehmigung des Verlages möglich.

Bezugsmöglichkeiten:

Bestellungen nehmen entgegen: Für die DDR der Buchhandel und der örtliche Postzeitungsvertrieb. Im Ausland kann die Zeitschrift über den internationalen Buch- und Zeitschriftenhandel bezogen werden, in den sozialistischen Ländern über den zuständigen Postzeitungsvertrieb. Buchhandlungen bestellen bei den bekannten Grossisten in ihrem Land oder bei BUCHEXPORT - Volkseigener Außenhandelsbetrieb der DDR, Leninstraße 16, Leipzig, DDR-7010. Für den Verkauf im Ausland gilt ausschließlich der Preis, der im Zeitschriftenkatalog des Außenhandelsbetriebes BUCHEXPORT genannt ist.

Rezensionsexemplare sowie geschäftliche Mitteilungen nimmt entgegen

Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Sternwartenstraße 8, Leipzig, DDR-7010

Von der Schriftleitung angenommene Arbeiten

- Z. Slanina: Molecular complex with interesting thermodynamics: HF-CIF(π). Mit 4 Tab. (Eing. 9. 12. 88).
 V. V. Vasilchenko und G. S. Markman: Spatially nonuniform structures in substrate-product models. Mit 4 Abb. (Eing. 29. 12. 88, rev. Fass. 9. 1. 89).
 K. L. V. Rao, M. P. Rao, B. Sethuram und T. N. Rao: Oxidation of 1,2-diols by Fe(VI): A kinetic study. Mit 1 Abb. und 3 Tab. (Eing. 3. 3. 89).
 A. Seeboth und G. Kretzschmar: Measurement of the voltaic potential difference to characterize thin organic layers on solid surfaces. Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 4. 4. 89).
 P. John: Über einfache Schranken für die Anzahl der Linearfaktoren in erweiterten katakondensierten hexagonalen Systemen. Mit 6 Abb. und 1 Tab. (Eing. 8. 2. 89, rev. Fass. 18. 4. 89).
 U. Zscherpel, E. Brunner und B. Staudte: Wasserdorption an Kieselgel - quantitative Aussagen aus Spektren in diffuser Reflexion im nahen Infrarot. Mit 6 Abb. und 1 Tab. (Eing. 19. 4. 89).
 P. Canas, M. S. Lorenzo und R. Duo: Inner fluctuations in desad electrodic processes. (Eing. 25. 4. 89).
 A. Tripathi, V. K. Vaidya, R. L. Pitliya und S. C. Ameta: Theoretical consideration in paper chromatography-I: Hydroxamic acid derivatives of some aliphatic carboxylic acids. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 2. 5. 89).
 R. Vetter und L. Zillicke: Activation barriers of polyatomic reactions: S_N2 rearrangement in the (HCH_3F) system. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 17. 5. 89).
 H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, H. Miessner und H.-E. Maneck: Correlation between unit-cell parameter, skeletal stretching vibrations and molar fraction of aluminium of faujasite type zeolites for $StAl = 1.1-1000$. Mit 9 Abb. und 2 Tab. (Eing. 17. 5. 89).
 H. Kriegsmann, A. Reklat, E. Löffler und Th. Steiger: Acetonitril als Sondenmolekül zur schwingungsspektroskopischen Bestimmung der Stärke von Bronsted-Säuren. Mit 3 Abb. und 2 Tab. (Eing. 17. 5. 89).
 W. Gräfe und K. Fiedler: A theoretical treatment of the density-relaxation of glasses (ice-point changes of thermometers). Mit 5 Abb. (Eing. 17. 5. 89).
 M. Kocirík, A. Zikanova, P. Struve und M. Bülow: Peculiarities of the mass transport across zeolite crystal surfaces. Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 17. 5. 89).
 E. Alsdorf, I. Grohmann, K. Jancke, K.-H. Schnabel, M. Selenha und D. Vollgraf: Influence of reduction-reoxidation on the structure and catalytic properties of bismuth molybdates. Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 17. 5. 89).

Forschungsabteilung der Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Order Parameters and Molecular Polarizabilities of Nematic Liquid Crystals

By A. Hauser and D. Demus¹

With 8 Figures and 1 Table

(Received 15th February 1989)

Abstract

For seven homologous series the molecular polarizability anisotropies and the temperature dependence of the order parameter in the nematic phase were determined using the isotropic internal field model of VUKS and the mean field fitting method of TOUGH and BRADSHAW.

In dependence on the alkyl chain length, alternations of the polarizability anisotropy were observed. The anomalous increase of this property in the higher homologs can be explained by the existence of cybotactic groups.

1. Introduction

Molecules with rod like shape may form often liquid crystalline phases in the temperature region between the isotropic and the crystalline state [1, 2, 3]. The nematic, the cholesteric and smectic mesophases can occur in dependence of the chemical nature of the compound. The further considerations are restricted to the nematic phase.

Nematic liquid crystals are very complex condensed systems. The nematic mesophase is characterized by the long-range orientational order but translational order does not occur.

The nematic order parameter is the average value of the Legendre polynomial of order 2, $P_2(\cos \Theta)$ where Θ is the angle between the molecular long axis and the nematic director.

The effect of molecular ordering is connected with the anisotropy of physical properties as e.g. molecular shape, polarizability and dielectric constant.

We used the temperature dependence of refractive indices for the calculation of order parameters and molecular polarizabilities and compare different extrapolation methods to receive polarizability anisotropies.

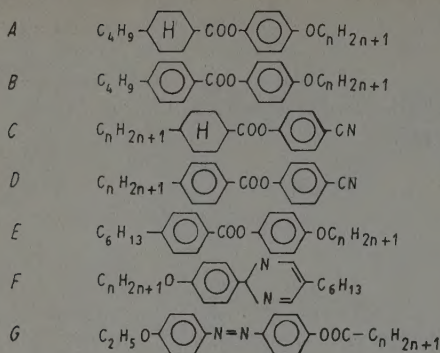
2. Substances and experimental data

The following homologous series are discussed in this paper:

(s. p. 1058)

All substances exhibit only the nematic mesophase. The experimental values of refractive indices are to be found in the given references [4, 5, 6]. The density values for the two homologous series *F* und *G* are published also in [5] and [6] respectively.

¹ Prof. Dr. DIETRICH DEMUS und Dr. ANTON HAUSER, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Forschungsabteilung der Sektion Chemie, Mühlpforte 1, Postfach, Halle, DDR-4010.



3. Calculation of polarizabilities and order parameters

The first problem which must be solved before the polarizability can be calculated is the problem of the internal field. There are many different internal field models which were discussed by RAO et al. [7], AVERYANOV et al. [8] and HAUSER et al. [9]. We restrict our considerations to the simplest model which is using an isotropic internal field. This isotropic internal field model was proposed by VUKS [10] and was first applied to nematic liquid crystals by CHANDRASEKHAR and MADHUSUDANA [11]. According to DUNMUR et al. [12] and MADHUSUDANA [13] the VUKS model should be preferred.

Generally the following equation can be deduced from the Maxwell-eq. for the relation between the refractive indices and the polarizability of an uniaxial system:

$$n_i^2 - 1 = 4\pi N_A V^{-1} f \alpha_i \quad i = e, o \quad (1)$$

where e and o refer to the directions parallel and perpendicular to the nematic director; extraordinary and ordinary refractive indices n_e and n_o ; N_A is Avogadro's constant, V the molar volume, α_i the component of polarizability and f the local field tensor which has the following form for an isotropic field:

$$f = (n^2 + 2)/3 \quad \text{with} \quad n^2 = (n_e^2 + 2n_o^2)/3. \quad (2)$$

If density values are not available we get the relative polarizability anisotropy $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$

$$(n_e^2 - n_o^2)/(n^2 + 2) = S\Delta\alpha/\bar{\alpha} \quad (3)$$

with the mean polarizability $\bar{\alpha} = (\alpha_e + 2\alpha_o)/3$ and the order parameter S which is given by

$$S = (\alpha_e - \alpha_o)/\Delta\alpha \quad (4)$$

where $\Delta\alpha$ is the anisotropy of the molecular polarizability tensor. If we will calculate the relative polarizability anisotropy we have to use order parameters from other experiments e.g. from NMR measurements. If order parameters are not available we must use an extrapolation method to obtain the relative polarizability anisotropy according to eq. (3). The temperature dependence of the quotient on the left hand side of eq. (3) should be reflected by the temperature dependence of the order parameter if the relative

polarizability anisotropy is assumed to be nearly independent on the temperature in one mesophase.

In the extrapolation method which was given by HALLER et al. [14] the following temperature dependence of the order parameter S is proposed

$$S = (1 - T/T_{NI})^F$$

(5)

where T is the temperature, T_{NI} the nematic-isotropic phase transition temperature (clearing temperature) und F an exponential factor. The argument of this function is the reduced temperature τ

$$\tau = 1 - T/T_{NI}$$

(6)

The linear fit to $T = 0$ ($S = 1$) according to the following eq. (7)

$$\ln [(n_e^2 - n_0^2)/(n^2 + 2)] = F \ln \tau + \ln (\Delta\alpha/\bar{\alpha})$$

(7)

yields the relative polarizability anisotropy. According to this procedure, eq. (3) can be used to calculate the order parameter S . Several failings of HALLER's extrapolation method [14] are discussed in [15], nevertheless this method has been used very often. TOUGH and BRADSHAW [15] have proposed another extrapolation method to obtain the relative polarizability anisotropy and the order parameter. They used the Maier-Saupe mean field theory [16] to calculate the temperature dependence of the order parameter S in eq. (3). In the Maier-Saupe theory the interactions of a given molecule with other molecules in the nematic phase are modelled by an orientation dependent potential $v(\Theta)$, whose magnitude is proportional to S

$$v(\Theta) = -k_B ASP_2(\cos \Theta).$$

(8)

Here k_B is Boltzmann's constant and P_2 is the second order Legendre polynomial. Contrary to the Maier-Saupe theory [16] where A/T_{NI} is a constant (4.541), TOUGH and BRADSHAW [15] have introduced A also as adjustable parameter.

Solving the mean field self consistency condition after integration by parts, the temperature dependence of the order parameter is then given by

$$S = (3/4) \sqrt{a} \exp(a) / \left[\int_{t=0}^{\sqrt{a}} \exp(t^2) dt \right] - 3/(4a) - 1/2$$

(9)

with

$$a = (3/2) AS/T$$

(10)

Equation (9) can be solved only numerically using Simpson's rule for integration.

Substituting S in eq. (3) by eq. (9) and applying then a non-linear least squares fitting procedure [17] on eq. (3) with the adjustable parameters A and $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$, the temperature dependence of the order parameter, the relative polarizability anisotropy and the mean field interaction energy parameter A/T_{NI} may be obtained. A complete description of this mean field extrapolation method is given in [15]. TOUGH and BRADSHAW [15] have elaborated a rapid procedure to solve eq. (9), misprintings in the original paper are corrected in [18].

It was shown in [19] that if density values are not available the polarizability anisotropy can be calculated from the relative polarizability anisotropy with good accuracy using

bond polarizabilities [20] for the calculation of the mean polarizability. The mean polarizability is estimated by addition of tabulated isotropic bond polarizabilities [20]. For bonds in the conjugated region the average of single and double bond polarizabilities has been used.

4. Discussion

It was shown by us in [19] that the mean field fitting method of TOUGH and BRADSHAW [15] yields quite markedly the better results in comparison to the results of the HALLER extrapolation [14]. Because of this reason we restrict the further considerations to the relative polarizability anisotropies which were received from the mean field fitting method. The mean field method allows to derive in homologous series increments per CH_2 -group for the polarizability anisotropy. The results were presented in [19]. Generally in the considered homologous series we observe an alternating decrease of the relative polarizability anisotropy with elongation of the alkyl chain (Fig. 1). The lowest relative polarizability anisotropies are found if in the homologous series the benzene ring is substituted by a cyclohexane ring. If the alkyl chain is substituted by the cyano group the relative polarizability anisotropy is raised strongly (Table 1).

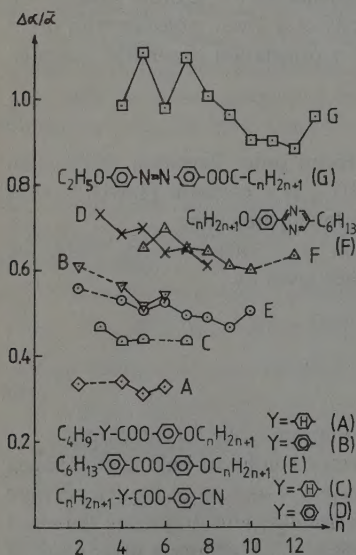


Fig. 1

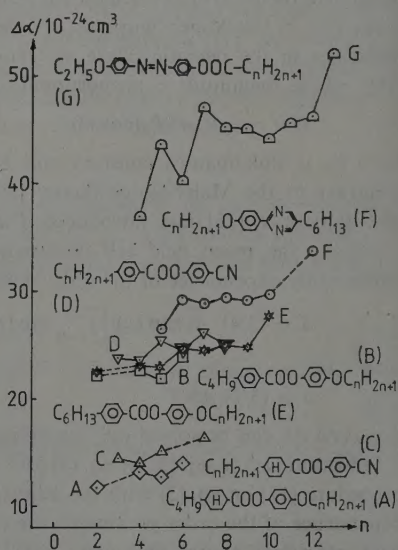
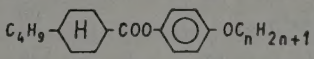
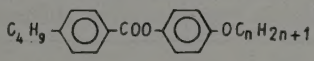
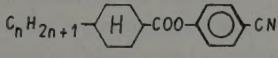
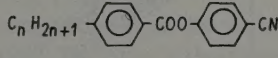
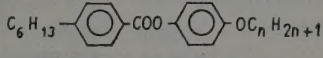
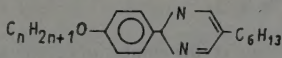


Fig. 2

Fig. 1. The relative polarizability anisotropy vs. the number of carbon atoms in the alkyl chains of the homologous series

Fig. 2. The polarizability anisotropy vs. the number of carbon atoms in the alkyl chains of the homologous series

Table 1. Clearing temperatures T_{NI} , mean field interaction parameters A/T_{NI} and the relative polarizability anisotropies $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$ for seven homologous series

A					[4]			
n	2	4	5	6				
T_{NI} [K]	348.9	342.7	339.2	342.2				
A/T_{NI}	4.41	4.41	4.45	4.41				
$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	0.335	0.341	0.313	0.332				
B					[4]			
n	2	4	5	6				
T_{NI} [K]	322.7	318.2	312.2	320.2				
A/T_{NI}	4.42	4.41	4.41	4.40				
$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	0.611	0.563	0.520	0.544				
C					[4]			
n	3	4	5	7				
T_{NI} [K]	342.2	341.2	352.7	352.7				
A/T_{NI}	4.44	4.42	4.41	4.41				
$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	0.469	0.431	0.440	0.430				
D					[4]			
n	3	4	5	6	7	8		
T_{NI} [K]	327.0	314.7	330.2	321.2	329.7	327.2		
A/T_{NI}	4.43	4.42	4.43	4.41	4.42	4.43		
$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	0.730	0.685	0.700	0.645	0.655	0.612		
E					[4]			
n	2	4	5	6	7	8	9	10
T_{NI} [K]	325.2	321.7	318.0	326.4	324.7	329.7	328.0	330.7
A/T_{NI}	4.42	4.40	4.41	4.40	4.41	4.43	4.43	4.41
$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	0.559	0.531	0.507	0.523	0.497	0.489	0.466	0.506
F					[5]			
n	5	6	7	8	9	10	12	
T_{NI} [K]	326.2	334.0	331.5	334.7	334.2	335.2	335.4	
A/T_{NI}	4.41	4.41	4.41	4.42	4.41	4.43	4.42	
$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	0.655	0.699	0.657	0.643	0.612	0.600	0.635	

Tabl. 1 (cont.)

G	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$							[6]
	n	4	5	6	7	8	9	10
T_{NI} [K]		400.2	401.6	392.3	392.8	387.7	386.1	383.1
A/T_{NI}		4.45	4.47	4.42	4.42	4.41	4.43	4.41
$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$		0.986	1.111	0.978	1.096	1.008	0.965	0.907
<hr/>								
n	11	12	13					
T_{NI} [K]	382.5	379.1	379.4					
A/T_{NI}	4.42	4.42	4.40					
$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	0.904	0.884	0.961					

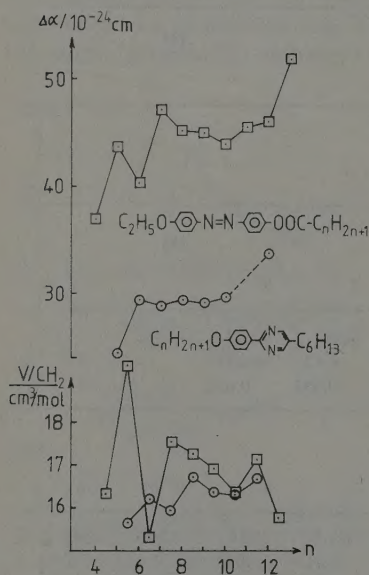


Fig. 3

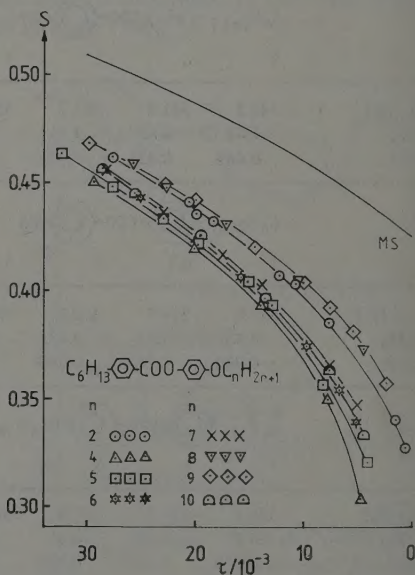


Fig. 4

Fig. 3. The upper part: Polarizability anisotropy vs. the number of carbon atoms in the alkyl chain of two homologous series

The lower part: Volume increment per methylene group vs. the number of carbon atoms in the alkyl chain

Fig. 4. Order parameter vs. the reduced temperature

MS: Calculated according to the Maier-Saue theory

It was shown in [19] that the polarizability anisotropy can be obtained from the relative polarizability anisotropy by multiplication with the mean polarizability calculated from bond polarizabilities with a good accuracy. The representation of the so obtained polarizability anisotropies for the same homologous series is shown in Fig. 2. Generally the analogous behaviour is observed in comparison to Fig. 1 between this homologous series, but here we found generally an increase of the polarizability with elongation of the alkyl chain. The different behaviour of the relative polarizability anisotropy and the polarizability anisotropy respectively in homologous series results from the larger value of the mean polarizability per methylene group in comparison to the value of the polarizability anisotropy per methylene group which is reflected in Fig. 1 and Fig. 2.

$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$ and $\Delta\alpha$ exhibit alternating behaviour within all the homologous series (Figs. 1, 2, 3). The alternation of $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$ decreases and in the highest homologs there is an increasing trend, in the series *E*, *F* and *G* connected with a distinct jump at the same length-to-breadth ratio ($X = 5.1$) of the molecules.

If the molar volumina vs. the numbers of the carbon atoms in the alkyl chains of this homologous series are considered at constant temperature in the nematic phase so it is possible to calculate the volume increment per methylene group. The polarizability anisotropy trend can be correlated with the trend of the volume increments per methylene group in homologous series. This is shown for two homologous series in Fig. 3. In most of the homologous series the alternation behaviour is similar for the clearing temperatures, the relative polarizability anisotropies and the mean field interaction parameters A/T_{NI} (Table 1).

In many homologous series the higher homologs exhibit smectic phases in addition to nematic phases. The latter in these cases contain small clusters of the smectic structure, the "cybotactic groups" [21]. These cybotactic groups also exist in the nematic phases of compounds which possess only a certain tendency to exhibit smectic phases, in the most cases members of homologous series which are neighboured to smectic compounds.

The existence of smectic cybotactic groups should be responsible for the polarizability jumps. The elongation of the left alkyl chain of the phenylpyrimidines (*F*) by only one methylene group induces smectic mesophases [22]. The same behaviour is also found for the homologous series (*E*) and (*G*).

The temperature dependence of the order parameter was calculated from the temperature dependence of refractive indices using the mean field fitting method [15]. For all considered homologous series the envelope of the family of curves of the order parameter vs. the reduced temperature lies in the same order parameter range (Fig. 4 to 8) which is typical for nematic liquid crystals.

In all cases the curve of the temperature dependence of the order parameter is shifted to lower order parameter values in comparison to the values obtained from the Maier-Saupe theory (MS) [16]. The variation of the temperature dependence of the order parameter in the considered homologous series is relatively small. The substitution of a cyclohexane ring by a benzene ring does not give significant differences in the temperature dependence of the order parameter (Fig. 7, 8). Also the exchange of the alkyl

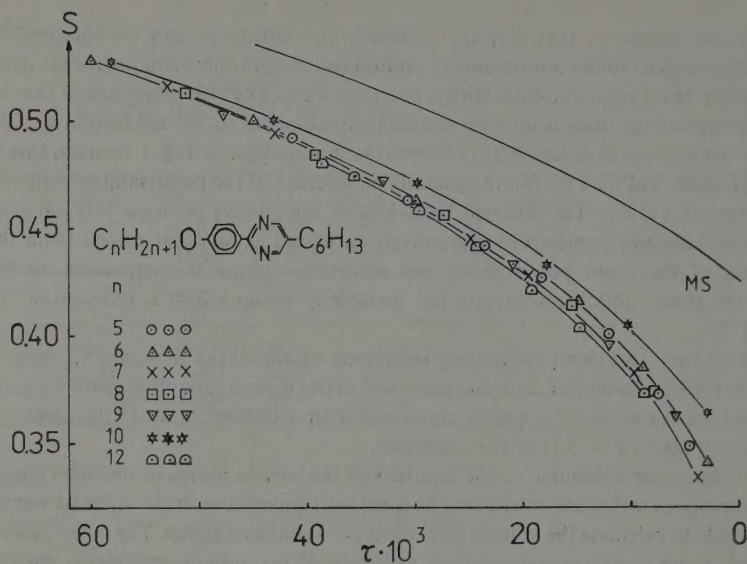


Fig. 5. Order parameter vs. the reduced temperature
MS: Calculated according to the Maier-Saupe theory

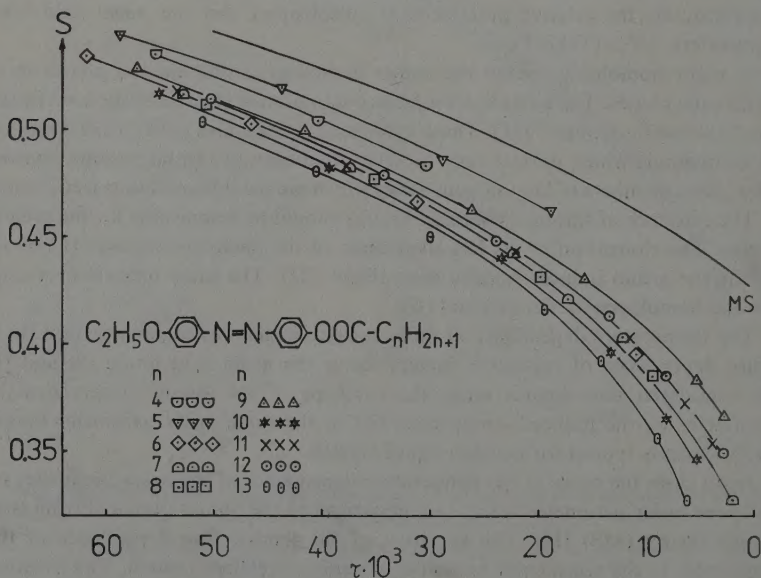


Fig. 6. Order parameter vs. the reduced temperature
MS: Calculated according to the Maier-Saupe theory

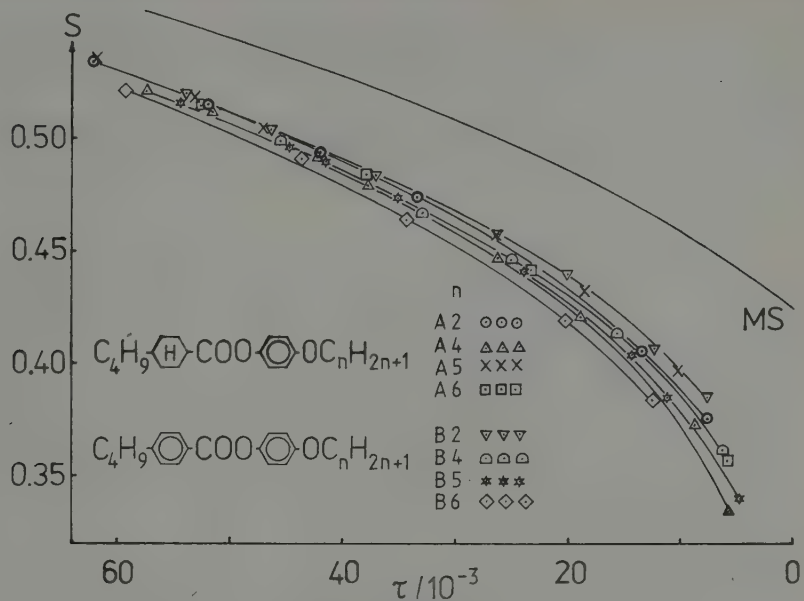


Fig. 7. Order parameter vs. the reduced temperature
MS: Calculated according to the Maier-Saupe theory

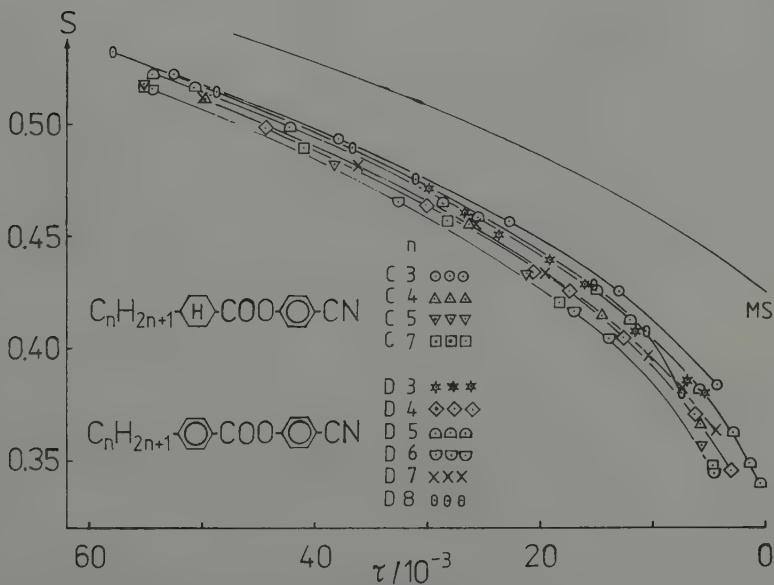


Fig. 8. Order parameter vs. the reduced temperature
MS: Calculated according to the Maier-Saupe theory

chain through the cyano group show only a small shift to higher order parameter values for the envelope of the family of the curves of the temperature dependence of the order parameter.

The mean field fitting extrapolation is a practicable method to obtain order parameters and polarizability anisotropies from refractive indices.

References

- [1] DEMUS, D., S. DIELE, S. GRANDE and H. SACKMANN: *Advances in Liquid Crystals*, Vol. **6** (1983) 1.
- [2] GRAY, G. W.: *Thermotropic Liquid Crystals*, Baffinslane 1987, J. Wiley & Sons.
- [3] SACKMANN, H.: in *Zehn Arbeiten über Flüssige Kristalle*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, *Wissenschaftliche Beiträge* 1986/52 (N 17).
- [4] HAUSER, A., R. RETTIG, F. KUSCHEL and D. DEMUS: *Wiss. Z. Univ. Halle XXXV*'86 M, H. 5, 72.
- [5] HAUSER, A., C. SELBMANN, R. RETTIG and D. DEMUS: *Cryst. Res. Technol.* **21** (1986) 685.
- [6] VAN HECKE, G. R., B. D. SANTARSIERO and L. J. THEODORE: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **45** (1978) 1.
- [7] RAO, N. V. S., V. G. K. M. PISIPATI, P. V. DATTA PRASAD and P. R. ALAPATI: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **132** (1986) 1.
- [8] AVERYANOV, E. M., V. A. ZHUIKOV, V. YA. ZYRYANOV and V. F. SHABANOV: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **133** (1986) 135.
- [9] HAUSER, A., G. PELZL, C. SELBMANN, D. DEMUS, S. GRANDE and A. PETROV: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **91** (1983) 97.
- [10] VUKS, M. F.: *Opt. i. Spektroskopiya* **20** (1966) 644.
- [11] CHANDRASEKHAR, S., and N. V. MADHUSUDANA: *J. Physique* **30** (1969) C4 - 24.
- [12] DUNMUR, D. A., and R. W. MUNN: *Chem. Phys.* **76** (1983) 249.
- [13] MADHUSUDANA, N. V.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **59** (1980) 117.
- [14] HALLER, I., H. A. HUGGINS, H. R. LILIENTHAL and T. R. MCGUIRE: *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 950.
HALLER, I.: *Prog. Solid State Chem.* **10** (1975) 103.
- [15] TOUGH, R. J. A., and M. J. BRADSHAW: *J. Physique* **44** (1983) 447.
- [16] MAIER, W., and A. SAUPE: *Z. Naturforsch.* **13a** (1958) 564, **14a** (1959) 882, **15a** (1960) 287.
- [17] EBERT, K., and H. EDERER: *Computeranwendungen in der Chemie*, VCH, Weinheim 1985, 322.
- [18] DUNMUR, D. A., D. A. HITCHEN and H. XI-JUN: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **140** (1986) 303.
- [19] HAUSER, A., and D. DEMUS: *Wiss. Z. Univ. Halle XXXVII*'88, H. 3, 137.
- [20] SUBRAMHANYAM, H. S., C. S. PRABHA and D. KRISHNAMURTI: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28** (1974) 201.
- [21] DE VRIES, A.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **11** (1970) 361.
- [22] DEMUS, D., and H. ZASCHKE: *Flüssige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie Leipzig 1984, p. 376.

Zentralinstitut für physikalische Chemie und Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin und Leipzig

Struktur und Eigenschaften isomerer C_4H_3 -Radikale

Von E. Gey¹, S. Wiegratz¹ und B. Ondruschka²

Mit 2 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 31. Mai 1988)

Abstract

MNDO calculations of heats of formation ΔH_f and structures are reported for four acyclic and six cyclic radicals C_4H_3 . The ΔH_f values were compared with ones calculated by the increment method [10]. Accordingly, the α -ethynyl vinyl radical is the most stable one of all isomers C_4H_3 . Besides vibrational frequencies of selected radicals C_4H_3 the addition of the ethynyl to acetylene is discussed too.

Bei Hochtemperaturreaktionen von Kohlenwasserstoffen entstehen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Verweilzeit mehr oder weniger beträchtliche Anteile C-reicher, H-armere Reaktionsprodukte (Koks, Ruß, Kohlenstoff). Obwohl nur wenig Einzelheiten über den Mechanismus ihrer Bildung bekannt sind [1-4], wird allgemein angenommen, daß neben Radikalen der Bruttoformel C_4H_5 auch solche der Formel C_4H_3 eine maßgebliche Rolle als Intermediate bei thermisch initiierten Umsetzungen von Alkinen spielen [5, 6]. Über diese Radikale liegen bisher keine experimentellen bzw. theoretischen Angaben vor (vgl. [7]).

Daher wurden von uns die 10 möglichen Isomeren mit der semiempirischen MNDO-HE-Methode [8] quantenchemisch berechnet, um sie bezüglich ihrer Stabilität und Reaktivität miteinander zu vergleichen. Um die Bildung dieser Radikale bei Anlagerung eines Ethinradikals C_2H an Acetylen C_2H_2 zu modellieren, wurden ferner Untersuchungen mit der MINDO/3- [9] und der MNDO-HE-Methode [8] zur Bildung des Additionskomplexes durchgeführt, bei denen in Analogie zur Annäherung des Methylradikals CH_3 an Ethylen C_2H_4 [10] die Geometrie des Komplexes bei Variation des Abstandes zwischen dem C_α -Atom des Ethinylradikals und einem C-Atom des Acetylens als Reaktionskoordinate vollständig optimiert wird.

Ergebnisse und Diskussion

Radikale der Bruttoformel C_4H_3 können in 10 isomeren Strukturen existieren, davon sind vier acyclisch (1 bis 4) und sechs cyclisch (5 bis 10). Die zur Bewertung ihrer thermodynamischen Stabilität erforderlichen Bildungswärmen ΔH_f^{298} sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie wurden einerseits mit der MNDO-HE Methode und andererseits nach einem Inkrementschema [11, 12] unter Berücksichtigung der Ringspannungs-

¹ Dr. ERHARD GEY und Dipl.-Chem. SIMONE WIEGRATZ, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

² Dr. BERND ONDRUSCHKA, Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Bereich Organische Grundstoffe, Permoserstraße 15, Leipzig, DDR-7050.

Tabelle 1. Standardbildungswärmen ΔH_f^{298} von C_4H_3 -Radikalen (in kJ mol^{-1})

Radikal		ΔH_f^{298}	
		MNDO	Inkrementmethode ^a
1	$\text{HC}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}=\text{CH}_2$	440 417 ^b	489
2	$\text{H}\equiv\text{C}-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$	478 459 ^b	491
3	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	678 580 ^b	505
4	$\text{HC}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	440 ^c	540
5	$\begin{array}{c} \text{HC}=\dot{\text{C}} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \end{array}$	691	692 ^d
6	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H} \\ \\ \text{C}\equiv\text{C} \end{array}$	918	977 ^e
7	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	710	688 ^d
8	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{HC}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$	601	690 ^d
9	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	956	967 ^e
10	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	1125	974 ^e

^a Vgl. [12]^b Vgl. [3] (MINDO/3-Werte)^c 1 und 4 haben auf MNDO- bzw. MINDO/3-SCF-Niveau die gleiche Struktur^d $SE = 350 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^e $SE = 600 \text{ kJ mol}^{-1}$

energie (SE) berechnet. Beide Verfahren liefern qualitativ ähnliche Aussagen bezüglich der relativen Stabilität der einzelnen Isomeren. Am stabilsten sind die acyclischen Spezies **1** und **2** (vgl. [3]), es folgen die restlichen offenkettigen Strukturen **3** und **4** und danach die cyclischen Systeme **5**, **7** und **8**. Dagegen sollten aufgrund der hohen SE-Werte Ringstrukturen mit einer Dreifachbindung (**6**, **9** und **10**) sehr instabil sein.

Die ΔH_f^{298} -Werte für das α -Ethinylvinylradikal **1** und das β -Ethinylvinylradikal **2** unterscheiden sich nach der MINDO/3-Methode um 42 kJ mol^{-1} und nach der MNDO-Methode um 38 kJ mol^{-1} (vgl. [2]), während das Inkrementverfahren für beide Spezies annähernd den gleichen Wert liefert.

Die mit der MNDO-Methode erhaltenen C—C- und C—H-Bindungslängen sowie die entsprechenden Bindungswinkel für **1** bis **10** sind Abb. 1 zu entnehmen.

Wie zu erwarten, unterscheiden sich die Ergebnisse für **1** und das mesomere Butatrienylradikal **4** in MO-LCAO-SCF-Näherung nicht; um diese beiden Strukturen zu

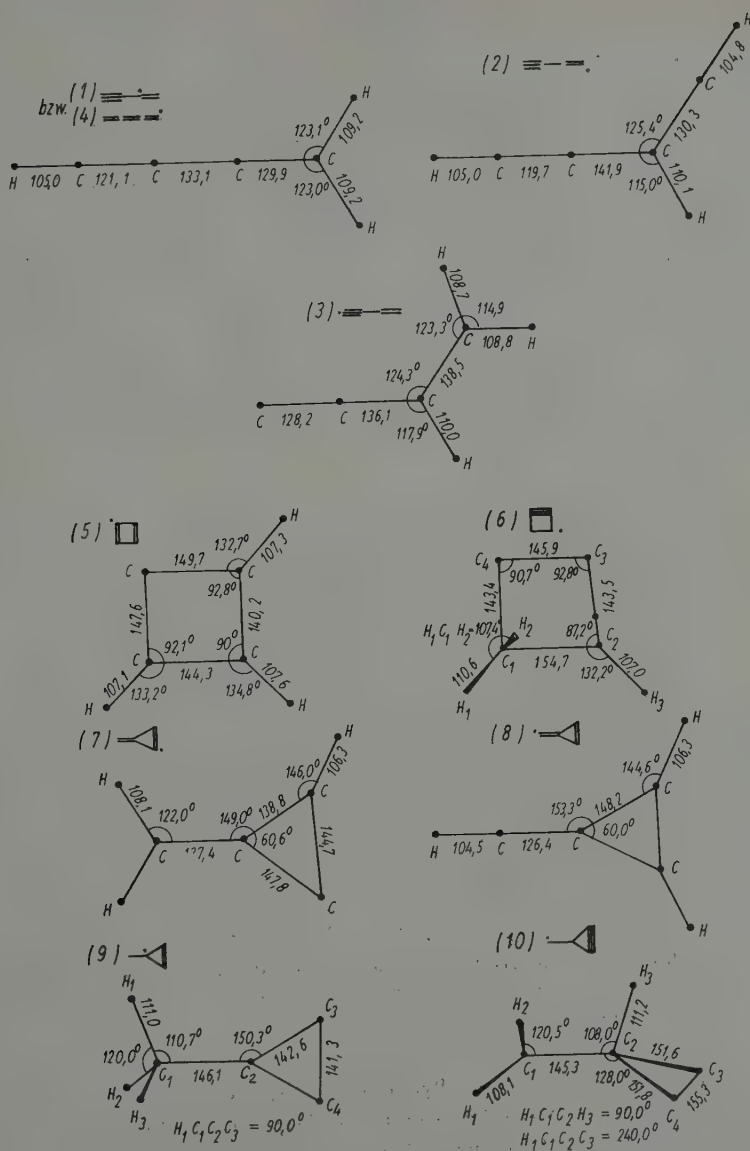


Abb. 1. Bindungslängen und -winkel von acyclischen und cyclischen C_4H_3 -Radikalen (MNDO-Niveau)

charakterisieren, wäre es erforderlich, die Korrelationseffekte explizit zu berücksichtigen (vgl. [3]).

Mittels der Matrixisolationstechnik, die zur spektroskopischen Charakterisierung von thermisch instabilen Spezies erfolgreich eingesetzt werden konnte, ist es bisher nicht gelungen, die Existenz von Radikalen C_4H_3 eindeutig nachzuweisen [13, 14].

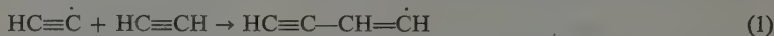
In Tab. 2 sind die theoretisch erhaltenen Schwingungsfrequenzen der Vinyltyp-Radikale **1**, **2**, **5**, **7** und **8** sowie des Ethinyltyp-Radikals **3** zusammengestellt, die in MNDO-Näherung im Rahmen des Modells Starrer Rotator-Harmonischer Oszillator (SRHO) berechnet wurden. Aussagen über die Genauigkeit solcher Berechnungen sind wegen des Fehlens experimenteller Angaben derzeit nicht möglich. So ist z. B. nicht bekannt, ob das 1-Ethinylvinylradikal ein ähnliches Schwingungsspektrum aufweist wie das 1-Methylvinylradikal, dessen Hauptbanden bei 856, 1342 und 1614 cm^{-1} liegen [15]. Für das Ethinylradikal C_2H findet man die wichtigen Banden bei 3612 und 1740 cm^{-1} [16], für das Diethinylradikal C_4H_3 dagegen bei 2060 und 735 cm^{-1} [17].

Tabelle 2. In MNDO-Näherung berechnete Schwingungsfrequenzen ν ausgewählter C_4H_3 -Isomere (in cm^{-1})

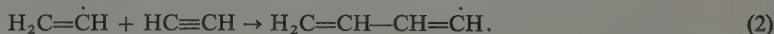
Isomer	Frequenzen
1	3677, 3405, 3366, 2122, 1976, 1438, 1079, 995, 985, 891, 854, 615, 480, 257, 211
2	3683, 3672, 3341, 2341, 1846, 1278, 1129, 931, 911, 905, 844, 618, 411, 295, 218 3610 ^a , 3439, 3230, 2047, 1527, 1330, 1108, 895, 885, 834, 763, 685, 616, 381, 259
3	3425, 3408, 3340, 2120, 1487, 1385, 1324, 1176, 1087, 982, 956, 592, 522, 324, 252
5	3532, 3514, 3494, 1579, 1368, 1295, 1134, 1073, 1042, 1030, 873, 821, 776, 450, 215
7	3605, 3451, 3438, 2398, 1635, 1445, 1249, 1199, 1065, 1040, 932, 740, 716, 368, 287
8	3697, 3595, 3570, 2067, 1681, 1122, 1095, 969, 941, 930, 903, 804, 456, 420, 341

^a Die untere Zeile enthält die 3-21G-Werte für ν

Bei der Bildung von Primärrußteilchen sollten von den Radikalen der Formel C_4H_3 insbesondere **1** und **2** eine Rolle spielen. Für die Radikalanlagerung [Gl. 1)]



wurde bislang experimentell keine Reaktionsbarriere nachgewiesen [1]. Es wird angenommen, daß bei der Stoßrohrpyrolyse von Acetylen und Vinylacetylen oberhalb von 1500 K Reaktion (1) bevorzugt abläuft, während unterhalb von 1500 K die Anlagerung eines Vinylradikals an Acetylen [Gl. (2)] dominiert [2]:



Beide Reaktionen sind Vorstufen für den ersten Cyclisierungsschritt, der zur Bildung des Phenylradikals führt.

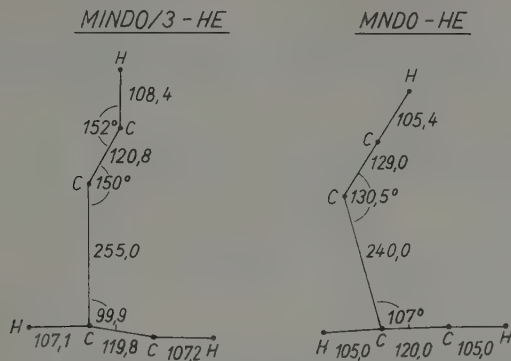


Abb. 2. In MINDO/3- und MNDO-HE-Näherung berechnete Geometrie des Übergangszustandes der Reaktion $C_2H + C_2H_2$

Radikalische Anlagerungsreaktionen an Acetylen sind im Gegensatz zu denen an Ethen bisher nur vereinzelt quantenchemisch behandelt worden. So wurde in MINDO/3-Näherung die Aktivierungsbarriere der Reaktion $CH_3 + C_2H_2$ berechnet [10]. Sie beträgt in Abhängigkeit vom verwendeten OS-Verfahren 28 bis 47 kJ mol^{-1} (exp. 32 kJ mol^{-1} [18]). Für die Reaktion $H + C_2H_2$ liefert die Ab-initio-SCF-4-31G-Näherung [19] eine Aktivierungsbarriere von 26 kJ mol^{-1} (exp. 10 kJ mol^{-1} [18]).

In Abb. 2 sind die Ergebnisse der MINDO/3- und der MNDO-Berechnung für die Bildung des Übergangszustandes der Reaktion (1) zusammengestellt. Wie bei anderen Anlagerungsreaktionen eines Radikals an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff entspricht die Geometrie des Übergangskomplexes gemäß dem HAMMOND-Prinzip noch weitgehend der der Ausgangskomponenten. In Einklang damit resultieren die Unterschiede in den Ergebnissen für diesen Komplex hauptsächlich aus Abweichungen, die bereits bei den Komponenten auftreten. Für Acetylen liefern beide Berechnungsverfahren eine lineare Struktur und etwa gleiche $C\equiv C$ - bzw. $C-H$ -Abstände. Das trifft auch für die Bindungsabstände im Ethinylradikal zu, nicht aber für den Bindungswinkel, der nach MINDO/3 153° beträgt, während MNDO in Einklang mit dem Experiment [20] eine lineare Struktur liefert.

Wie aus Abb. 2 ferner hervorgeht, findet man diesen Unterschied auch für das Ethinylfragment im Komplex C_4H_3 . Hieraus sowie aus der etwas anderen Struktur dieses Komplexes resultieren stark voneinander abweichende Werte für die Aktivierungsbarrieren 24 kJ mol^{-1} (MINDO/3) bzw. 68 kJ mol^{-1} (MNDO). Wegen der Ungenauigkeiten der benutzten semiempirischen Berechnungsverfahren bei der Behandlung von radikalischen Spezies mit Mehrfachbindungen und insbesondere von Übergangskomplexen, die hauptsächlich auf Unzulänglichkeiten der Parametrisierung beruhen [8, 9], ist es für zuverlässige Aussagen über die Struktur und die Barriere des aktivierten Komplexes der untersuchten Anlagerungsreaktion daher unumgänglich, Ab-initio-Verfahren mit hinreichend guten Basissätzen, z. B. 6-31G* bei expliziter Berücksichti-

gung der Elektronenkorrelation (s. [21]) einzusetzen. Ebenso ist erst auf diesem Niveau der Berechnung eine fundierte Aussage darüber zu erwarten, ob sich aus diesem Additionskomplex durch H-Umlagerung das α -Ethinylvinylradikal bilden kann.

Schrifttum

- [1] FRENKLACH, M., D. W. CLARY, W. C. GARDINER und S. E. STEIN: 20. Symp. (Int.) Combust., 1984, 887.
- [2] COLKET, M. B.: Preprint 21. Symp. (Int.) Combust., München 1986.
- [3] KÜHNEL, W., E. GEY und B. ONDRUSCHKA: Z. phys. Chemie **268** (1987) 23.
- [4] GEY, E., W. KÜHNEL, S. WIEGRATZ, B. ONDRUSCHKA, W. SAFFERT und G. ZIMMERMANN: J. mol. Struct. (Theochem) **184** (1989) 69.
- [5] SCHWANEBECK, W., und J. WARNEZ: Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. **79** (1975) 530.
- [6] HOMANN, K. H., und U. v. PIDOLL: Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. **90** (1986) 847.
- [7] KOLLMAR, H., F. CARRION, M. J. S. DEWAR und R. C. BINGHAM: J. Amer. Chem. Soc. **103** (1981) 5292.
- [8] DEWAR, M. J. S., und W. THIEL: J. Amer. Chem. Soc. **99** (1977) 4899 und 4907.
- [9] BINGHAM, R. C., M. J. S. DEWAR und D. H. LO: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 1285, 1294.
- [10] DEWAR, M. J. S., und S. OLIVELLA: J. Amer. Chem. Soc. **100** (1978) 5290.
- [11] LEROY, G.: Int. J. Quantum Chem. **23** (1983) 271.
- [12] LEROY, G.: Adv. Quantum Chem. **17** (1985) 1.
- [13] JACOX, M. E.: J. Phys. Chem. Ref. Data **13** (1984) 945.
- [14] HESS, A. B., L. J. SCHAAD, P. ČARSKY und R. ZAHRAĐNIK: Chem. Rev. **86** (1986) 709.
- [15] ZIEGLER, U., G. ZIMMERMANN, B. ONDRUSCHKA, V. V. VOLKOVA, L. E. GUSELNIKOV, V. I. SMIRNOV und N. S. NAMETKIN: Tetrahedron Lett. **27** (1986) 5825.
- [16] GEY, E., S. WIEGRATZ und B. ONDRUSCHKA: Z. phys. Chemie **270** (1989) 1047.
- [17] DISMUKE, K. I., W. R. M. GRAHAM und W. WELTNER, JR.: J. Mol. Spectrosc. **57** (1975) 127.
- [18] ABELL, P. J.: Comprehensive Chem. Kinet. **18** (1978) 3.
- [19] NAGASE, S., und C. W. KERN: J. Amer. Chem. Soc. **101** (1979) 2544; **102** (1980) 4513.
- [20] JACOX, M. E.: Chem. Phys. **7** (1975) 424.
- [21] ČARSKY, P., und M. URBAN: Ab initio Calculations. Methods and Applications in Chemistry. Lecture Notes in Chemistry, Bd. 16. Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag 1980.

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Analytisches Zentrum, Berlin

Zur semiempirischen Interpretation der Anisotropie des ^{29}Si -NMR-Abschirmungstensors in Silicaten

Von Ch. Vogel, R. Wolff und R. Radeglia¹

Mit 9 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 4. Mai 1988)

Abstract

The anisotropy of the ^{29}Si paramagnetic shielding of the monosilicate anion SiO_4^{4-} in C_{3v} symmetry has been calculated in the molecular orbital picture using the semiempirical CNCO/2 method. The dependence of the parallel component of the axialsymmetrical shielding tensor on the respective Si–O bond length can be realized by $(p-p)_{\pi}$ contribution of the Si–O bond. No d-orbitals at the silicon atom have to be taken into account to describe π -bond participation.

Einleitung

Der ^{29}Si -NMR-Abschirmungstensor in festen Silicaten steht in direkter Beziehung zur chemischen bzw. kristallographischen Umgebung des betrachteten ^{29}Si -Resonanzkerns. Experimentell werden für den axialsymmetrischen Abschirmungstensor der in C_{3v} -Symmetrie vorliegenden Monosilicat-Baueinheiten SiO_4^{4-} teilweise beträchtliche Anisotropien $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ mit unterschiedlichen Vorzeichen gefunden [1, 2]. Zur theoretischen Interpretation dieser ausgeprägten Anisotropien liegen nichtempirische CHFPT-Berechnungen von TOSSELL und LAZZERETTI vor (für SiO , SiO_2 , Si_2O_2 , H_2SiO , $\text{Si}(\text{OH})_4$, $(\text{H}_3\text{Si})\text{O}$ und SiO_4^{4-}) [3].

Anliegen dieser Arbeit soll die theoretische Deutung der empirisch gefundenen Bindungslängenabhängigkeit des ^{29}Si -NMR-Abschirmungstensors der Monosilicat-Baueinheit SiO_4^{4-} in C_{3v} -Symmetrie auf der Grundlage des semiempirischen Allvalenzelektronenverfahrens CNDO/2 sein. Im Rahmen der Theorie der magnetischen Abschirmung von KARPLUS und POPLÉ [4] wird ohne Berücksichtigung von d-Orbitalen im Valenzbasissatz analysiert, welche Anteile der Molekülwellenfunktion den entscheidenden Beitrag zur Anisotropie leisten und den experimentellen Befund reproduzieren.

Das SiO_4^{4-} -Anion wurde so in das Koordinatensystem gelegt, daß eine Si–O-Bindung entlang der z-Achse verläuft (Abb. 1). Ausgehend von der T_d -Symmetrie des Modells mit vier gleichen Si–O-Bindungslängen von 160 pm wurden die Bindungslängen in folgender Weise variiert:

Variante a:

$r_{\text{Si-O}_{(1)}}$ wurde zwischen 152 pm und 170 pm schrittweise geändert. Alle übrigen Bindungslängen blieben konstant ($r_{\text{Si-O}} = 160 \text{ pm}$)

¹ Dipl.-Chem. CHRISTINE VOGEL, Dr. RENATE WOLFF und Prof. Dr. REINER RADEGLIA, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Analytisches Zentrum, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199.

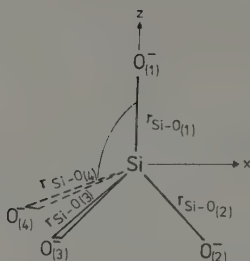


Abb. 1. Das Modell der SiO_4^{4-} Monosilicat-Baueinheit und seine Lage im Koordinatensystem

Variante b:

Alle Si-O-Bindungslängen wurden so geändert, daß ihre Summe konstant bleibt: $\sum r_{\text{Si-O}} = 4 \cdot 160 \text{ pm} = 640 \text{ pm}$. Dabei wurde die Änderung von $r_{\text{Si-O}(1)}$ vorgegeben. Die übrigen drei Si-O-Bindungslängen sollen jeweils gleich sein.

Der paramagnetische Anteil der parallelen Komponente des axialsymmetrischen Abschirmungstensors berechnet sich auf der Grundlage eines LCAO-MO-Ansatzes in ZDO-Näherung nach [4] in der „sum over states“-Näherung zu

$$\sigma_{\parallel} = -\frac{e^2 h^2 \mu_0}{8\pi^3 m^2} \langle r^{-3} \rangle_{3p} \cdot 2 \left[(\mathcal{Q}_{AA})_{\parallel} + \sum_{B \neq A} (\mathcal{Q}_{AB})_{\parallel} \right] \quad (1)$$

mit

$$(\mathcal{Q}_{AA})_{\parallel} = \sum_i^{\text{bes}} \sum_j^{\text{unbes}} (\epsilon_j - \epsilon_i)^{-1} (C_{ixA} C_{jyA} - C_{iyA} C_{jxA})^2 \quad (2)$$

und

$$\begin{aligned} \sum_{B \neq A} (\mathcal{Q}_{AB}) &= \sum_i^{\text{bes}} \sum_j^{\text{unbes}} (\epsilon_j - \epsilon_i)^{-1} (C_{ixA} C_{jyA} - C_{iyA} C_{jxA}) \\ &\times \sum_{B \neq A} (C_{ixB} C_{jyB} - C_{iyB} C_{jxB}) \end{aligned} \quad (3)$$

h , e , μ_0 und m sind Naturkonstanten in ihrer üblichen Bedeutung. $\langle r^{-3} \rangle_{3p}$ ist der Erwartungswert des reziproken kubischen Radius der Elektronen in den $3p$ -Atomfunktionen des Si-Atoms. Die C_{ixA} usw. sind die Entwicklungskoeffizienten einer LCAO-MO-Entwicklung ($i \triangleq$ besetzte MO's und $j \triangleq$ unbesetzte MO's, $A \triangleq$ betrachtetes Si-Atom, $B \triangleq$ benachbarte O-Atome). Auf eine Korrektur der Anregungsenergien mittels Coulomb- und Austauschwechselwirkungsterm wurde verzichtet. Wenn alle Anregungsenergien $(\epsilon_j - \epsilon_i)$ näherungsweise durch einen gemeinsamen Mittelwert ΔE ersetzt werden, entfällt die Berücksichtigung der angeregten Zustände und die Tensorkomponenten hängen nur noch von den Elementen der Elektronendichte-Bindungsordnungsmatrix $P_{\mu A \nu B}$ ab [5].

In der „ ΔE “-Näherung ist

$$\sigma_{\parallel} = -\frac{e^2 h^2 \mu_0}{8\pi^3 m^2} \langle r^{-3} \rangle_{3p} (\Delta E)^{-1} \cdot \frac{1}{2} \left[(\mathcal{Q}_{AA})_{\parallel} + \sum_{B \neq A} (\mathcal{Q}_{AB})_{\parallel} \right] \quad (4)$$

mit

$$\frac{1}{2}(Q_{AA})_{\parallel} = P_{xAxA} + P_{yAyA} - P_{xAxA}P_{yAyA} + P_{xAyA}^2 \tag{5}$$

und

$$\frac{1}{2}(Q_{AB})_{\parallel} = -P_{xAxB}P_{yAyB} + P_{xAyB}P_{yAxB}. \tag{6}$$

Die x - und y -Komponenten σ_{xx} und σ_{yy} sind im Fall eines axialsymmetrischen Abschirmungstensors identisch ($\cong \sigma_{\perp}$). Durch cyclische Vertauschung der Koordinaten werden für σ_{\perp} den Gln. (1) bis (6) analoge Ausdrücke erhalten.

Die Anisotropie $\Delta\sigma$ des axialsymmetrischen Abschirmungstensors ist dann aus der Beziehung:

$$\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} \tag{7}$$

zu entnehmen.

Ergebnisse und Diskussion

1. Der Si-O₍₁₎-Bindungslängeneinfluß auf die Silicium-Nettoladungen und die isotrope ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebung

Die Vergrößerung von $r_{\text{Si-O}_{(1)}}$ entsprechend Variante a führt linear zur Verminderung der Silicium-Nettoladungen. Im Gegensatz dazu bleibt bei konstanter mittlerer Bindungslänge (Variante b) die am Si-Atom lokalisierte Ladungsdichte praktisch unverändert (Abb. 2).

Bei der Untersuchung des Substituenten- bzw. Bindungswinkeinflusses in substituierten Silanen und Alumosilicaten auf die Si-Nettoladungen und die isotropen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen wurde in der für SiO₄-Baueinheiten typischen Region die Beziehung

$$\delta(^{29}\text{Si}) \sim -q_{\text{Si}} \tag{8}$$

vielfach bestätigt [6, 7].

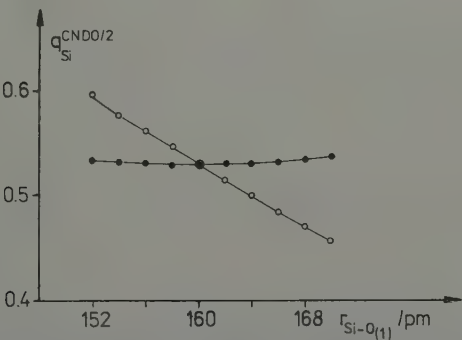


Abb. 2. Silicium-Nettoladungen $q_{\text{Si}}^{\text{CND0/2}}$ in Abhängigkeit von $r_{\text{Si-O}_{(1)}}$; (\circ) Variante a , (\bullet) Variante b . Die Nettoladungen werden stets in atomaren Einheiten angegeben

Unter der Voraussetzung, daß diese Korrelation auch auf die durchgeführten Bindungslängenvariationen a und b zutrifft, können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Die mit der Vergrößerung der mittleren Si-O-Bindungslänge verbundene Verringerung der q_{Si} (Variante a) führt zu einer Verschiebung der δ_{iso} (^{29}Si) zu tieferem Feld. Demgegenüber sollte die isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebung bei konstanter mittlerer Bindungslänge sich nicht ändern. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen in erster Linie von der mittleren Si-O-Bindungslänge und nicht von der Symmetrie des SiO_4^- -Ions abhängen. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit dem früher auf empirischem Weg gefundenen und semiempirisch bestätigten linearen Zusammenhang zwischen $\delta_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$ und der mittleren Si-O-Bindungslänge $r_{\text{Si-O}}$ in Silicaten [8].

Nichtempirische SCF-LCAO-MO-Rechnungen mit minimalem Basissatz (STO-3G-Basis) bestätigten die Eignung der semiempirisch berechneten Si-Nettoladungen zur Interpretation des Bindungslängeneinflusses auf den ^{29}Si -NMR-Verschiebungstensor. Die Atomnettoladungen ergeben sich aus den Elementen der Ladungsdichte-Bindungsordnungsmatrix (CNDO/2-Methode) bzw. aus der Mullikenschen Populationsanalyse (STO-3G-Methode). Abbildung 3 zeigt eine sehr gute lineare Korrelation der mit beiden Methoden berechneten Si-Nettoladungen. Die hohe negative Ladung des SiO_4^- bedingt, daß alle berechneten Si-Nettoladungen in einem für tetraedrisch koordinierte Si-Atome in Silicaten und Alumosilicaten untypisch niedrigen Bereich liegen (vgl. [6, 7]). Auf Grund dieser Tatsache sowie der Erfahrung, daß experimentelle Abschirmungskonstanten mit Hilfe semiempirischer Verfahren nur schlecht quantitativ reprodu-

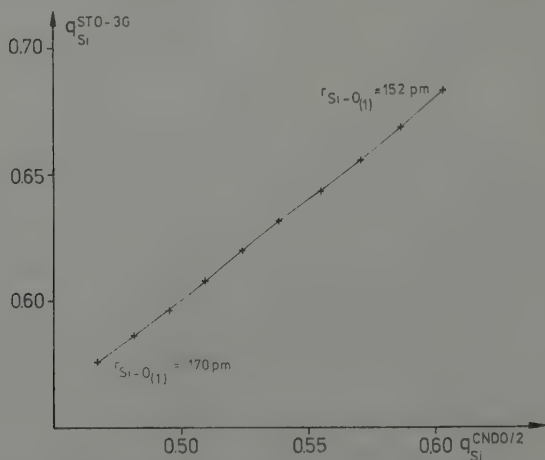


Abb. 3. Für verschiedene $r_{\text{Si-O}(1)}$ der Variante a erhaltene Si-Nettoladungen der STO-3G-Methode verglichen mit den entsprechenden CNDO/2-Si-Nettoladungen

ziert werden können, sollen in dieser Arbeit Trendvergleiche mit experimentellen Befunden im Vordergrund stehen.

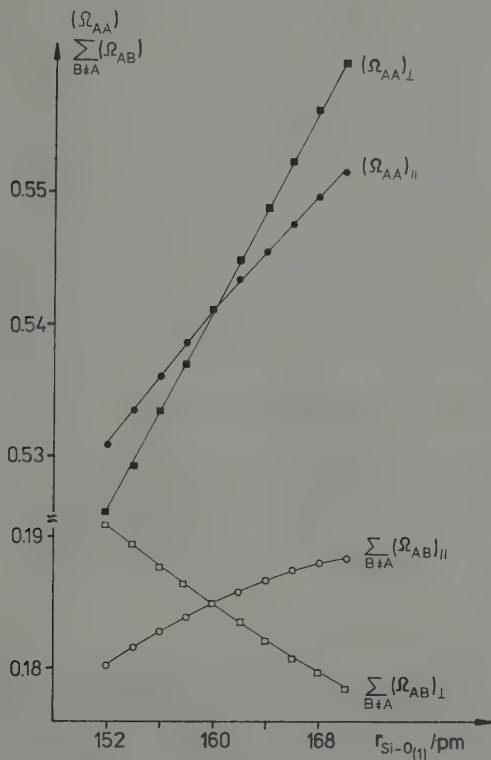


Abb. 4a. Die parallelen und senkrechten Komponenten der Größen (Ω_{AA}) und $\sum_{B \neq A} (\Omega_{AB})$ der „sum over states“-Näherung in Abhängigkeit von $r_{\text{Si-O}(1)}$ (Variante *a*) nach (2) und (3) (Die erforderlichen Energiegrößen sind in atomaren Einheiten eingesetzt worden)

2. Der Si-O₍₁₎-Bindungslängeneinfluß auf den ²⁹Si-Abschirmungstensor

2.1. Variante *a*

Zur Diskussion der einzelnen Einflüsse auf $\Delta\sigma(^{29}\text{Si})$ sollen zunächst die Änderung der direkt am Si-Atom lokalisierten Beiträge (Ω_{AA}) bzw. (Q_{AA}) und die Änderung der Si-O-Bindungsbeiträge (Ω_{AB}) bzw. (Q_{AB}) getrennt betrachtet werden.

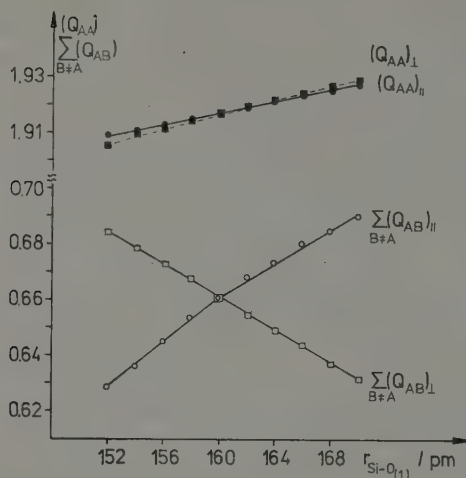


Abb. 4b. entsprechend a: $r_{\text{Si-O}(11)}$ -Abhängigkeiten der (Q) -Größen der „ ΔE “-Näherung nach (5) und (6)

Nach Gl. (1) und (7) ist die Anisotropie $\Delta\sigma$ folgenden negativen Differenzen proportional:

$$\Delta\sigma \sim -[(Q_{AA})_{||} - (Q_{AA})_{\perp}] \doteq \Delta(Q_{AA}) \quad (9a)$$

bzw.

$$\Delta\sigma \sim -\left[\sum_{B \neq A} (\Omega_{AB}) - \sum_{B \neq A} (\Omega_{AB})_{\perp}\right] \doteq \Delta(\Omega_{AB}). \quad (9b)$$

Analoge Ausdrücke gelten für die Q -Größen. Aus den Abb. 4a und 4b ist zu entnehmen, daß die Beiträge der vier Si-O-Bindungen in „sum over states“ $\Delta(\Omega_{AB})$ bzw. $\Delta(Q_{AB})$ in „ ΔE “-Näherung Betrag und Vorzeichen von $\Delta\sigma$ bestimmen.

Durch den Verlauf der zur C_{3v} -Achse senkrechten Komponenten $\sum_{B \neq A} (\Omega_{AB})$ bzw. $\sum_{B \neq A} (Q_{AB})$ entsteht das den experimentellen Befund widerspiegelnde Vorzeichen von $\Delta\sigma$ [1, 2]. Als eigentliche Ursache des negativen Anstiegs der senkrechten Komponenten ist die ausgeprägte Änderung der negativen σ -Bindungsordnungen $P_{z\text{Si-O}(11)}$ anzusehen (vgl. Abb. 5).

Die Differenzen der direkt am Si-Atom lokalisierten Beiträge $\Delta(Q_{AA})$ und auch $\Delta(\Omega_{AA})$ sind weniger signifikant und die resultierenden Vorzeichen entgegen dem experimentellen Trend.

2.2. Variante b

Die Abb. 6a und 6b veranschaulichen die Resultate in „sum over states“- und „ ΔE “-Näherung. In „ ΔE “-Näherung bestimmen auch hier die Si-O-Bindungsbeiträge die Größe von $\Delta\sigma$. Dieses Ergebnis ist in „SOS“-Näherung weniger offensichtlich. Hier

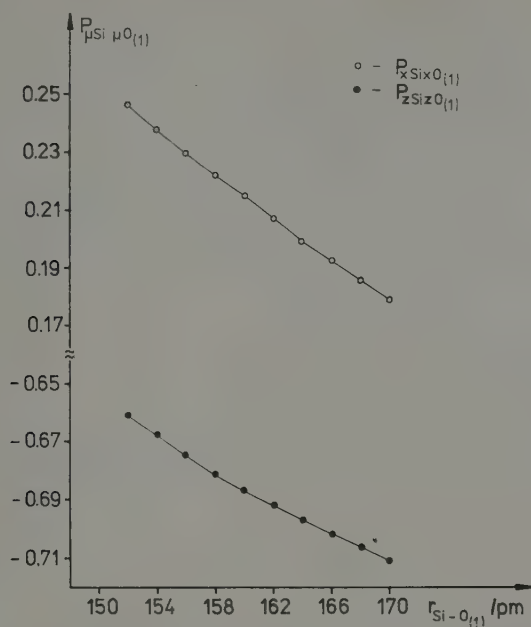


Abb. 5. Die Bindungsordnungen der $\text{Si-O}_{(1)}$ -Bindung in Abhängigkeit von $r_{\text{Si-O}_{(1)}}$; (\circ) $\hat{=}$ π -Bindungsordnungen $P_{x\text{Si} x \text{O}_{(1)}}$ ($\hat{=}$ $P_{y\text{Si} y \text{O}_{(1)}}$); (\bullet) $\hat{=}$ σ -Bindungsordnungen $P_{z\text{Si} z \text{O}_{(1)}}$

wird der lokale Anisotropiebeitrag $\Delta(\Omega_{AA})$ als Folge des Verlaufs der $(\Omega_{AA})_{||}$ -Komponente im Vergleich zum Beitrag bei Variante *a* (vgl. Abb. 4a) noch mehr vergrößert. Die Ursache des negativen Anstiegs der $(\Omega_{AA})_{||}$ -Komponente muß in dem entgegengesetzt gerichteten Einfluß liegen, den die gleichzeitige Verkürzung aller peripheren $r_{\text{Si-O}}$ -Längen auf diese Komponente ausübt. Die starke Betonung des lokalen Beitrags zur Anisotropie ist möglicherweise durch die Verwendung der unkorrigierten Anregungsenergien (vgl. Abschn. 1) bei der Berechnung bedingt. Bei dem im folgenden Abschnitt diskutierten Trend der Absolutwerte der $\sigma_{||}$ - und σ_{\perp} -Komponenten wird aber deutlich, daß auch bei Variante *b* der Einfluß der Si-O-Bindungsbeiträge auf $\Delta\sigma$ entscheidend sein muß.

Die isotropen Werte $(\Omega_{AA})_{\text{iso}} = \frac{1}{3}[(\Omega_{AA})_{||} + 2(\Omega_{AA})_{\perp}]$ der (Ω_{AA}) - und (Ω_{AB}) -Größen ändern sich erwartungsgemäß nur sehr wenig und können keine eindeutige Beziehung zu real im SiO_4^{4-} -Modell existierenden individuellen Geometrieparametern herstellen.

Der experimentelle Befund [9], nach dem Silicate mit der Monosilicat-Baueinheit SiO_4^{4-} die gleichen isotropen chemischen Verschiebungen aufweisen, während die Verschiebungsanisotropien voneinander stark abweichen können (und sogar entgegengesetzte Vorzeichen tragen) wird theoretisch verständlich.

3. Experimenteller und berechneter Trend der Tensorkomponenten

Für den Vergleich des semiempirisch berechneten Bindungslänge/Tensorkomponenten-Trends mit dem experimentellen Befund wurden die Absolutwerte von $\sigma_{||}$ und σ_{\perp} auf der Grundlage von Gl. (1) berechnet. Experimentelle Werte der $\sigma_{||}$ - und σ_{\perp} -Komponenten sowie der Si-O-Bindungslängen wurden der Literatur entnommen [1, 2]. Die 5 ausgewählten realen Silicate sind hinsichtlich ihrer Si-O-Bindungslänge parallel zur dreizähligen Symmetrieachse sowie der übrigen 3 Si-O-Bindungslängen den Geometrieverhältnissen der Variante *a* vergleichbar

1 \cong $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 69 \text{ H}_2\text{O}$ (TMASH);

2 \cong $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$; 3 \cong SiO_2 (T-Quarz);

4 \cong $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Rankinit), 5 \cong $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7/(\text{OH})_6]$ (TCSH).

Das empirische Resultat der $r_{\text{Si-O}_{(1)}}$ -Abhängigkeit von $\sigma_{||}$ und σ_{\perp} (Abb. 7a) wird anhand der Bindungslängenvariationen *a* und *b* qualitativ reproduziert (vgl. mit Abb. 7b

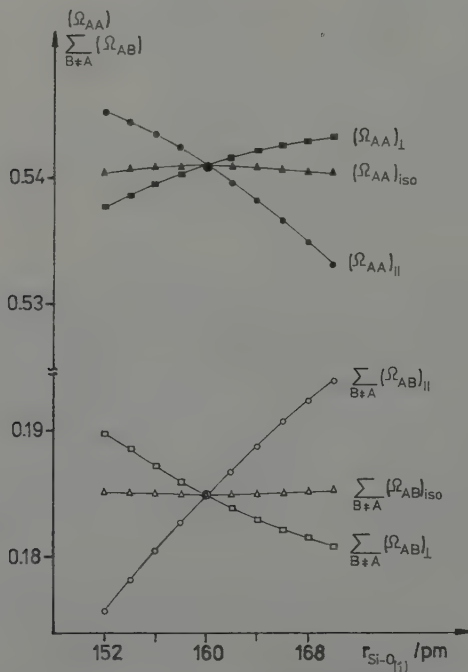


Abb. 6a. Die parallelen und senkrechten Komponenten der Größen $\{\Omega_{AA}\}$ und $\sum_{B \neq A} \{\Omega_{AB}\}$ sowie die isotropen Mittelwerte der „sum over states“-Näherung in Abhängigkeit von $r_{\text{Si-O}_{(1)}}$ (Variante *b*) entsprechend (2) und (3)

und 7c). Es wird deutlich, daß die parallele Komponente des Abschirmungstensors wesentlich stärker von der Si-O₍₁₎-Bindungslängenänderung beeinflusst wird als σ_{\perp} und näherungsweise die empirisch gefundene Korrelation [2]

$$r_{\text{Si-O}_{(1)}} \sim -\sigma_{\parallel}$$

(9)

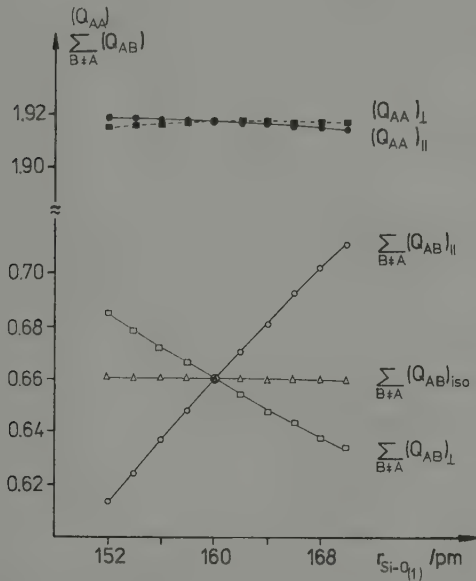


Abb. 6b. entsprechend a: $r_{\text{Si-O}}$ -Abhängigkeiten der (Q) -Größen der „ ΔE “-Näherung nach (5) und (6)

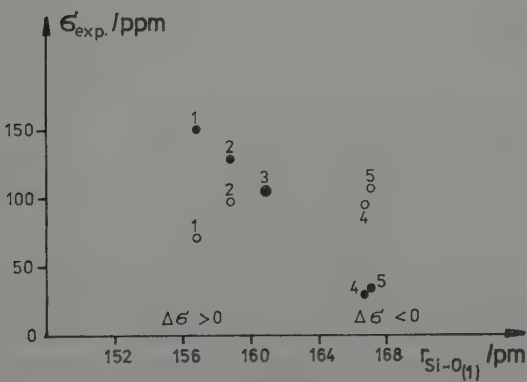


Abb. 7. Die Tensorkomponenten σ_{\parallel} und σ_{\perp} in Abhängigkeit von $r_{\text{Si-O}_{(1)}}$: (●) - σ_{\parallel} , (○) - σ_{\perp}
a. experimentelles Resultat für 1 $\hat{=}$ TMASH;
2 $\hat{=}$ [(CH₃)₃Si]₈Si₈O₂₀; 3 $\hat{=}$ T-Quarz; 4 $\hat{=}$ Rankinit; 5 $\hat{=}$ TCSH aus Lit. [1, 2]

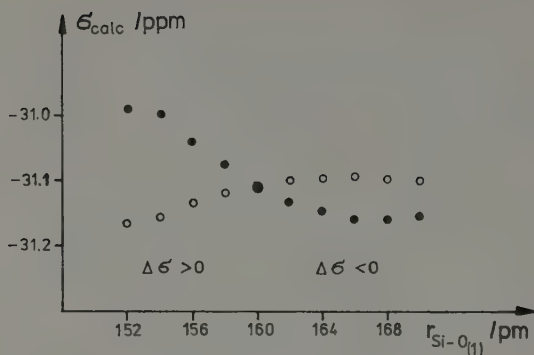


Abb. 7b. semiempirisches Resultat für Variante a in „sum over states“-Näherung

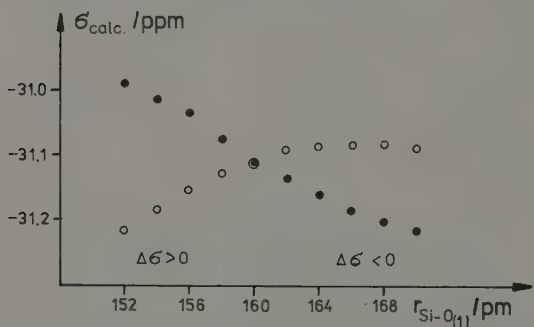


Abb. 7c. semiempirisches Resultat für Variante b in „sum over states“-Näherung

bestätigt werden kann. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der σ_{\perp} -Komponente und $r_{\text{Si-O}_{(1)}}$ ist nicht ersichtlich.

4. Der Si-O-Bindungscharakter

Die günstige Lage des SiO_4^{4-} -Anions im Koordinatensystem (vgl. Abb. 1) ermöglicht es, aus den Elementen der Dichtematrix der CNDO/2-Rechnungen direkte Aussagen zum Charakter der Si-O₍₁₎-Bindung abzuleiten.

Die Bindungsordnungen $P_{x\text{Si}x\text{O}_{(1)}} (= P_{y\text{Si}y\text{O}_{(1)}})$ sind in ihrer absoluten Änderung den negativen Bindungsordnungen $P_{z\text{Si}z\text{O}_{(1)}}$, die die σ -Bindung kennzeichnen, vergleichbar (Abb. 5). $P_{x\text{Si}x\text{O}_{(1)}}$ (bzw. $P_{y\text{Si}y\text{O}_{(1)}}$) tragen reinen π -Charakter. Die ausgeprägte Abhängigkeit der σ_{\parallel} -Komponenten von $r_{\text{Si-O}_{(1)}}$ ist im Rahmen der Theorie der Abschirmungskonstanten nur bei Berücksichtigung der nicht direkt am Si-Atom lokalisierten Beiträge der Si-O₍₁₎-Bindung zu verstehen. Die Änderung der σ -Bindungsordnungen $P_{z\text{Si}z\text{O}_{(1)}}$ hat aus Symmetriegründen keine Auswirkung auf die parallele Tensorkomponente (vgl. (6)). Die Änderung der π -Bindungsordnungen, d. h. des

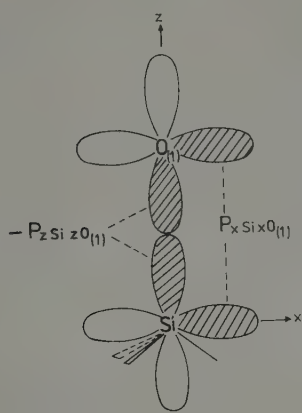


Abb. 8. Schematische MO-Darstellung der Bindungsverhältnisse der Si-O₍₁₎-Bindung

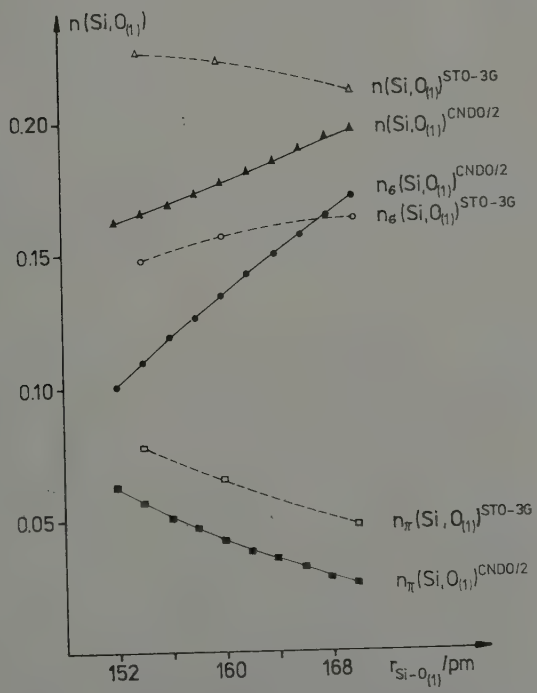


Abb. 9. Die totalen Überlappungspopulationen der Si-O₍₁₎-Bindung in Abhängigkeit von ihrer Bindungslänge $r_{\text{Si-O}(1)}$ (Variante a) als Ergebnis der CNDO/2- (—) und der STO-3G (---) Methode
▲, △ - totale Überlappungspopulation
●, ○ - σ -Anteil der Überlappung
■, □ - π -Anteil der Überlappung

Tabelle 1. Totale Überlappungspopulationen $n(\text{Si}, \text{O}_{(1)})$ im SiO_4^{4-} ; alle Si-O-Bindungslängen betragen 160 pm

	STO-3G		CNDO/2
		-0,018*	
$n_\sigma(\text{Si}, \text{O}_{(1)})$	0,157	0,175**	0,135
		-0,001*	
$n_\pi(\text{Si}, \text{O}_{(1)})$	0,066	0,067**	0,043
		-0,019*	
$n(\text{Si}, \text{O}_{(1)})$	0,223	0,242	0,178

* Rumpfanteil $n^{\text{core}}(\text{Si}, \text{O}_{(1)})$ ** Valenzanteil $n^{\text{val}}(\text{Si}, \text{O}_{(1)})$

π -Bindungsanteils der Si-O₍₁₎-Bindung ist daher Ursache des entscheidenden Einflusses der nicht am Si-Atom lokalisierten Beiträge auf σ_{11} . Die Größe der π -Bindungsordnungen $P_{x\text{Si}x\text{O}_{(1)}}$ (bzw. $P_{y\text{Si}y\text{O}_{(1)}}$) wird durch die Beiträge des 2e MO's (5. und 6. besetzte MO), die den ausgeprägtesten Si_{3px}, O_{2px} (bzw. Si_{3py}, O_{2py})-Charakter besitzen, bestimmt (etwa 85% der π -Bindungsordnung). Von Bedeutung ist, daß zur Erfassung dieser π -Bindungsanteile nur p -Orbitale und keine d -Atomfunktionen am Si-Atom berücksichtigt werden müssen.

Die Skizze in Abb. 8 demonstriert die Si-O₍₁₎-Bindung einschließlich der sich aus den Bindungsordnungen ergebenden Vorzeichen. Zur gesamten lokalen Si-O₍₁₎-Bindung tragen bindende Molekülorbitale mit σ - bzw. π -Charakter bezüglich der Si-O₍₁₎-Achse bei. Auf das Einzeichnen aller inneren s - und p - sowie der äußeren p_y -Atomfunktionen wurde verzichtet.

Zum besseren theoretischen Verständnis der Bindungsverhältnisse der Si-O₍₁₎-Bindung wurden zusätzlich die Überlappungspopulationen der MULLIKEN'schen Populationsanalyse herangezogen. Die Änderungen der totalen Überlappungspopulationen $n(\text{Si}, \text{O}_{(1)})$ werden sowohl als Ergebnis der STO-3G- als auch der CNDO/2-Methode entscheidend von der Änderung der π -Überlappungspopulationen $n_\pi(\text{Si}, \text{O}_{(1)})$ in Abhängigkeit von $r_{\text{Si}-\text{O}_{(1)}}$ bestimmt (Abb. 9). Das monotone Anwachsen der $n(\text{Si}, \text{O}_{(1)})^{\text{CNDO/2}}$ (im Gegensatz zu $n(\text{Si}, \text{O}_{(1)})^{\text{STO-3G}}$) ist auf den starken Anstieg der σ -Überlappungspopulationen $n(\text{Si}, \text{O}_{(1)})^{\text{CNDO/2}}$ zurückzuführen und muß als Artefakt der semiempirischen Methode bewertet werden, die für das SiO_4^{4-} kein realistisches Bild vom σ -Überlappungsverhalten vermitteln kann. Tabelle 1 faßt die Resultate der Populationsanalyse für den speziellen Fall, daß alle $r_{\text{Si}-\text{O}}$ 160 pm betragen, zusammen. Für die STO-3G-Methode sind die einzelnen Überlappungspopulationen zusätzlich in Rumpf- und Valenzbeitrag aufgetrennt. Vorzeichen und Größenordnungen der σ - und π -Überlappungen werden durch beide Methoden vergleichbar widerspiegelt.

Schlußfolgerungen

Im Bild der delokalisierten Elektronenverteilung des CNDO/2-Formalismus wird für die in C_{3v}-Symmetrie vorliegenden Monosilicat-Anionen der empirisch gefundene

Zusammenhang $r_{\text{Si-O}_{111}} \sim -\sigma_{11}$ zwischen der zur Symmetrieachse parallelen Komponente des ^{29}Si -NMR-Abschirmungstensors und der Länge der zugehörigen Si-O-Bindung qualitativ reproduziert und anhand der einzelnen Beiträge zur Anisotropie $\Delta\sigma$ der chemischen Verschiebung theoretisch verständlich. Es zeigt sich, daß die Beiträge, die die Si-O-Bindungen charakterisieren, den entscheidenden Einfluß auf $\Delta\sigma$ haben. Die Si-O₁₁₁-Bindungsbeiträge tragen einen stark bindungslängenabhängigen und von d-Orbitalen völlig unbeeinflussten π -Charakter. Dieses Ergebnis ist insofern von Bedeutung, da im Rahmen des klassischen Hybridisierungsbildes vom sp^3 -hybridisierten Silicium nur vier lokalisierte σ -Bindungen am Si-Atom beschrieben werden können und damit $(p-p)_{\pi}$ -Bindungsanteile nicht erfaßt werden. Bezüglich der Bindungsverhältnisse der Si-O₁₁₁-Bindung, insbesondere ihres ausgeprägten $(p-p)_{\pi}$ -Charakters, konnten dieselben Schlußfolgerungen auch aus den STO-3G-Ergebnissen der MULLIKEN'schen Populationsanalyse gezogen werden.

Schrifttum

- [1] GRIMMER, A.-R., R. PETT, E. FECHNER und G. MOLGÉDEV: Chem. Phys. Letters **77** (1981) 331.
- [2] GRIMMER, A.-R.: Chem. Phys. Letters **119** (1985) 416.
- [3] TOSSELL, J. A., und P. LAZZERETTI: Chem. Phys. **112** (1987) 205.
- [4] KARPLUS, M., und J. A. POPL: J. Chem. Phys. **38** (1963) 2803.
- [5] KARPLUS, M., und T. P. DAS: J. Chem. Phys. **34** (1961) 1683; POPL, J. A.: J. Chem. Phys. **37** (1962) 53, 60.
- [6] WOLFF, R., R. RADEGLIA und J. SAUER: J. Molec. Struct. (Theochem) **139** (1986) 113.
- [7] WOLFF, R., R. RADEGLIA, CH. VOGEL und J. SAUER: J. Molec. Struct. (Theochem) **183** (1989) 223.
- [8] GRIMMER, A.-R., und R. RADEGLIA: Chem. Phys. Letters **106** (1984) 262.
- [9] FECHNER, E., und A.-R. GRIMMER: Z. Chem. **18** (1978) 419.

National Research Center „Democritos“, Aghia Paraskevi Attikis, Athens (Greece)

Solute Concentration and Solvent Effects on the Salicylaldehyde Excitation Spectrum

By A. Mylona¹, J. Nikokavouras¹ and I. M. Takakis²

With 2 Figures

(Received 8th May 1987;
in rev. version 18th April 1988)

Abstract

The Salicylaldehyde excitation spectrum is dramatically altered in both protic and aprotic polar media as a function of salicylaldehyde and alkali concentration, while its fluorescence spectrum is not affected by such changes. This is apparently due to equilibrium between the salicylaldehyde salt and the salicylaldehyde anion.

In the course of our work on the chemiluminescence of stilbene derivatives (reactions leading to excited salicylaldehyde anion) we observed a strong dependance of the salicylaldehyde excitation spectrum on both the salicylaldehyde and the OH⁻ concentrations.

Having decided to look further into the matter we synthesized the sodium salicylate salt [1] and studied the effect in solvents such as water, ethanol, dimethylsulfoxide (DMSO) and N,N-dimethylformamide (DMF)³; Fig. 1 shows the excitation spectrum of this salt in ethanol as a function of concentration. It is important to note here that the fluorescence spectrum is unaffected by concentration changes and the emission maximum is always located at ca. 490 nm. In the spectrum of Fig. 1 a double peak at ca. 380 nm is split into two peaks the separation of which, increases as a function of salicylaldehyde sodium salt concentration. This is shown in Fig. 2 where this separation ($\Delta\lambda$) is shown as a function of the logarithm of salt concentration ($\log C$). Plots similar to those of Figs. 1 and 2 were obtained when the solvent was water, DMSO and DMF. A similar separation was observed in all the solvents employed (not shown) on progressive addition of sodium hydroxide to low concentration solutions of salicylaldehyde sodium salt (2.5×10^{-4} M), while this treatment of high concentration solutions (2.5×10^{-3}) had no effect on the excitation spectrum.

The above results and particularly the fact that there is no shift of the fluorescence λ_{\max} at ca. 490 nm indicate that excimer or exciplex formation should be ruled out as

¹ A. MYLONA and J. NIKOKAVOURAS, Institute of Physical Chemistry, National Research Center "Democritos" Aghia Paraskevi Attikis, 15310, Athens Greece.

² I. M. TAKAKIS, Present address: Laboratory of Organic Chemistry, University of Thessaloniki, Thessaloniki 54006, Greece.

³ Water was twice distilled, Ethanol (Riedel) was employed without further purification, DMSO and DMF were twice distilled under vacuo.

The experiments were performed at $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ in the sample compartment of an Aminco-Bowman SPF spectrofluorometer equipped with a thermostated sample holder.

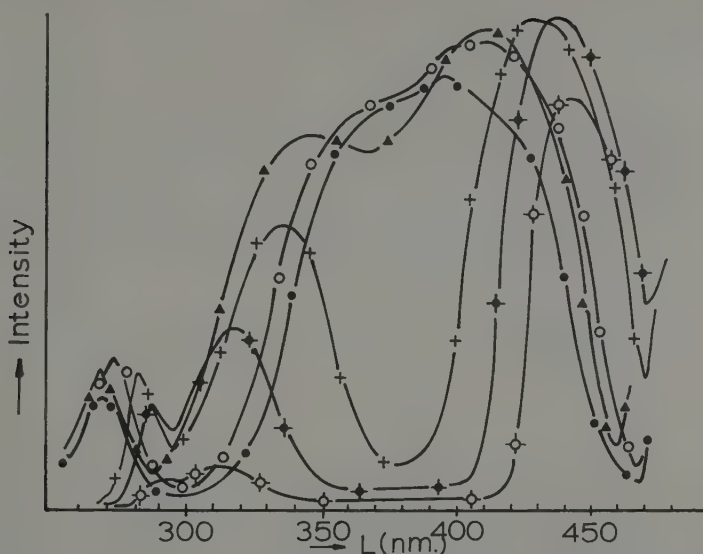
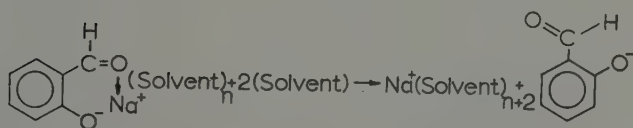


Fig. 1. Excitation spectra of salicylaldehyde sodium salt ethanolic solutions in concentrations of $3,15 \times 10^{-4}$ (●), $5,62 \times 10^{-4}$ (○), $1,12 \times 10^{-3}$ (▲), $2,25 \times 10^{-3}$ (+), $4,5 \times 10^{-3}$ (◆) and $6,75 \times 10^{-3}$ M (◇). The spectra are presented as recorded; the points have been added for distinguishing the curves



Scheme 1

a possible interpretation of the effect under study. The variation of the excitation spectrum with salt or OH^- concentration can, however be attributed to the equilibrium shown in Scheme 1. Such an equilibrium in D_2O and $\text{DMSO}-d_6$ has been established for this system by proton NMR spectroscopy [1] while "chelate" formation between the salicylaldehyde anion and sodium or thallium (I) has also been suggested [2]. In the light of Scheme 1 and the literature cited, the above observations can be rationalized as follows: (a) At low concentrations of sodium salicylate, the equilibrium is shifted to the right and the excitation spectrum is mainly that of the salicylate anion i.e. a double peak at ca. 380 nm. (A single peak at concentrations as low as $3,6 \times 10^{-6}$ M). As the concentration increases, the contribution of the undissociated salt in the excitation spectrum increases giving rise to higher $\Delta\lambda$ values (Fig. 2); eventually, it is mainly the undissociated salt that is excited so that further concentration increase has no effect on the excitation spectrum. (b) Progressive addition of NaOH to solutions of low salt concentration ($2,5 \times 10^{-4}$ M) shifts the equilibrium to the left and this is illustrated by

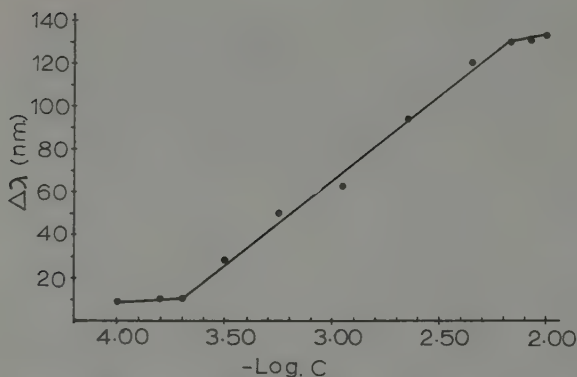


Fig. 2. Separation of excitation peaks ($\Delta\lambda$) as a function of the logarithm of the salicylaldehyde sodium salt concentration

considerable $\Delta\lambda$ increase in the excitation spectrum (not shown). Addition of NaOH to solutions of high salt concentration (2.5×10^{-3} M) has no effect on the excitation spectrum as the undissociated salt is already the predominant species in the solution. (c) The "chelate" is destroyed in the excited state as the fluorescence is always and under all conditions that of the anion at 490 nm.

An effect similar to that shown in Fig. 1 and 2 was observed when the absorption spectra were recorded as functions of salt and OH^- concentrations: here, however, the picture was not well defined due to the well known lower quality of absorption versus excitation spectra.

It should be noted here, that the presence of two species in equilibrium would be expected to result in variation of peak intensities at fixed wavelengths rather than peak shifting. Apparently, the picture arising from Fig. 1 and 2 is due to overlap of the peaks due to the two species at any point of the equilibrium.

Finally, as fluorescence techniques are widely employed [3, 4] in the quantitative determination of salicylaldehyde in alkaline media, this piece of work may serve as a note for caution since the variation of the salicylaldehyde anion concentration together with the shift of the excitation maxima can lead to erroneous results.

References

- [1] FUNG, B. M., and P. TRAUTMANN: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 1393.
- [2] MAGGIO, F., T. PIXXINO, V. ROMANO and R. ZINGALES: *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **14** (1978) 149.
- [3] SAWICKI, E., and H. JOHNSON: *Microchem. J.* **8** (1964) 85.
- [4] KOPPE, P., F. DIETZ, J. TRAND and C. RUEBELT: *Fresenius Z., Anal. Chem.* **285** (1977) 1.

*Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „Liselotte Herrmann“ Güstrow (DDR)
und Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie der Universität „P. J. Safarik“ Košice
(ČSSR)*

Strukturanalytische Untersuchungen an Folgeprodukten aus Sulfonamiden VI [1] – Kinetische Untersuchungen zur Reaktion von N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester- chloriden mit aliphatischen Aminen

Von M. Hans¹, J. Imrich², F. Barnikol², H. Reinke¹, G. Suchar², P. Kristian² und H. Dehne¹

Mit 3 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 23. März 1988;
in rev. Fassung am 26. Juni 1988)

Abstract

The reaction of a number of N-arylsulfonyl-iminothiocarbonic acid methylesterchloride compounds **1** with nucleophiles is studied by means of stopped-flow analysis. To clarify the reaction mechanism the influence of concentration, solvents and substituents on the rate of the reaction is investigated. The results show that the reaction is of second order. For the discussion of the solvent effects it is necessary to distinguish between protogenic and non-protogenic solvents. The Hammett σ -values correlate with the rate constants k' and k , respectively. The steric effect of the amine moiety on the rate constant is of greater influence than the effect of basicity. As a result of our investigation an addition elimination mechanism with an E1cB-step is proposed for the isothioureas.

1. Einleitung

N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chloride **1** [2, 3] stellen reaktive Synthesebausteine dar, in denen mit Nucleophilen unter milden Bedingungen die C—Cl-Bindung leichter als die C—S-Bindung gespalten werden kann. Wir nutzten die Möglichkeit der Umsetzung mit Aminen **2** für die präparative Darstellung von N-Alkyl(phenyl)-N'-arylsulfonyl-S-methyl-isothioharnstoffen **3** sowie für Strukturuntersuchungen an diesen Verbindungen [1]. Über die Kinetik und den Mechanismus dieser Reaktion ist bisher nicht berichtet worden. In der vorliegenden Mitteilung wird die Abhängigkeit der genannten Reaktion von der Konzentration der Reaktionspartner, vom Lösungsmittel und von den Substituenten R an **1** studiert. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen fallen in den Bereich der Kurzzeitkinetik und wurden mit einer durch On-line-Rechnerkopplung rationalisierten Stopped-Flow-Apparatur gemessen [4].

2. Experimentelles

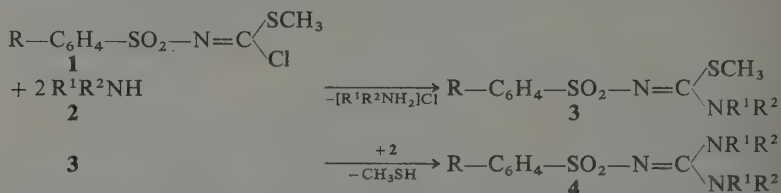
Vereinigt man im präparativen Maßstab in benzenischer Lösung ein N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chlorid **1** mit der äquimolaren Menge eines Amins **2**

¹ Doz. Dr. sc. nat. MARTIN HANS, Pädagogische Hochschule Güstrow, Sektion Biologie/Chemie, Goldberger Straße 12, Güstrow, DDR-2600.

² Prof. Dr. PAVOL KRISTIAN, P. J. Safarik-Universität Košice, Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie, CS-04167 Košice, Moyzesova 11.

in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase bzw. ohne Hilfsbase mit der doppelten äquimolaren Menge an **2**, so ist die schnelle Reaktion an der augenblicklich einsetzenden Trübung und Abscheidung des entsprechenden Aminhydrochlorids sowie des N-Arylsulfonyl-N'-subst.-S-methyl-isothioharnstoffs **3** zu beobachten.

Wie wir präparativ und UV-spektroskopisch nachweisen konnten (s. 4.2.), bleibt die genannte Reaktion bei 25 °C selbst bei einem Verhältnis der Ausgangskomponenten **1** und **2** von 1 : 100 für eine genügend lange Zeit auf der Stufe der Isothioharnstoffe **3** stehen. Erst bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen können die Verbindungen **3** mit überschüssigem Amin **2** zu den entsprechenden N-Arylsulfonyl-N',N''-disubst.-guanidinen **4** weiterreagieren [5, 6].



Es erwies sich für alle durchgeführten kinetischen Messungen mit der Stopped-Flow-Apparatur als günstig, die Ausgangskonzentrationen (Angaben vor dem Mischen) der Verbindungen **1** mit 10^{-4} mol l $^{-1}$ und die der primären aliphatischen und cycloaliphatischen Amine **2a-g** sowie die des 1,1-Dimethylhydrazins **2h** mit 10^{-2} mol l $^{-1}$ zu wählen.

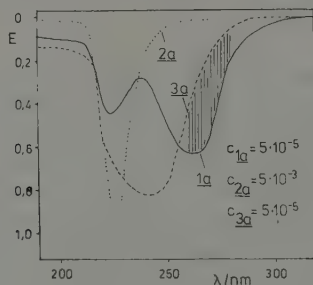


Abb. 1. UV-Spektren der Ausgangsstoffe und des Endproduktes in der Reaktion von **1a** mit **2a** zu N-Butyl-S-methyl-N'-phenylsulfonyl-isothioharnstoff **3a**

Als Beispiel zeigt Abb. 1 anhand der UV-Spektren, daß sich die Änderung der Konzentration des N-Phenylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chlorids **1a** in der Reaktion mit Butylamin **2a** in Cyclohexan zum N-Butyl-S-methyl-N'-phenylsulfonyl-isothioharnstoff **3a** absorptionsspektroskopisch im Bereich 260...280 nm verfolgen läßt.

3. Meßergebnisse und Diskussion

3.1. Konzentrationsabhängigkeit

Für das Studium der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Reaktion des N-Phenylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chlorids

Tabelle 1. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion von N-Phenylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chlorid **1a** mit Butylamin **2a** in Cyclohexan bei 25 °C (Konzentration **1a** = $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$)

c_{2a} [mol l ⁻¹]	Verhältnis 1a : 2a	k' [s ⁻¹]	r	k [l mol ⁻¹ s ⁻¹]
0,01	1 : 200	2,343	0,998 68	234,30
0,009	1 : 180	2,186	0,998 74	242,89
0,008	1 : 160	1,919	0,999 18	239,88
0,006	1 : 120	1,442	0,999 11	240,33
0,005	1 : 100	1,201	0,999 17	240,20
0,004	1 : 80	0,932	0,999 20	233,00
0,003	1 : 60	0,685	0,999 28	228,33
0,0025	1 : 50	0,553	0,999 12	221,20
0,002	1 : 40	0,448	0,999 25	224,00
0,001	1 : 20	0,215	0,999 23	215,00
0,0005	1 : 10	0,100	0,999 18	200,00

1a mit Butylamin **2a** in Cyclohexan bei 25 °C zum entsprechenden Isothioharnstoff **3a** gewählt und die Ergebnisse in der Tab. 1 zusammengestellt.

Ausgehend vom Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung und unter Berücksichtigung der Meßgrößen beweist die Linearität des Ausdruckes $\lg [U_{1\infty}/U_t]$ gegen die Zeit [4], daß die untersuchte Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Ausgangsstoffes **1a** ist. Andererseits belegt die Tab. 1, daß k' proportional mit der Konzentration des Amins **2a** wächst, während k , der Quotient aus k' und der Konzentration von **2a**, oberhalb eines Konzentrationsverhältnisses von 1 : 40 nahezu konstant ist. Dieses Ergebnis bestätigt insgesamt das Vorliegen einer bimolekularen Reaktion 2. Ordnung, deren k -Wert von rund $242 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sich aus der entsprechenden Gleichung der Geraden ergibt.

$$k' = 242,272 c_{2a} - 0,03;$$

$$r = 0,99949.$$

Die durchgeführten Messungen zeigen weiterhin, daß unter den genannten Bedingungen alle Reaktionen der Verbindungen **1a–d** mit den Aminen **2a–h** bei einem molaren Verhältnis von 1 : 100 nach pseudo-erster Ordnung ablaufen.

3.2. Einfluß des Amins auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Der durch unterschiedliche Basizitäten und sterische Effekte bedingte Einfluß von Aminen auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde an den Umsetzungen von N-Tosyl-iminothiokohlensäuremethylester-chlorid **1b** mit einer Reihe von primären aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen **2a–g** sowie mit 1,1-Dimethyl-hydrazin **2h** bei 25 °C in Methylchlorid untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Geschwindigkeitskonstanten k' bzw. k in Tab. 2 belegen beim Vergleich deutlich, daß sowohl die sterischen Faktoren als auch die unterschiedlichen Basizitäten der Amine **2** einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten haben. Dies wird besonders

Tabelle 2. Kinetische Parameter der Reaktion von N-Tosyl-iminothiokohlensäuremethylester-chlorid **1b** mit primären aliphatischen Aminen bei 25 °C in Methylenchlorid

Nr.	Amin	pK_a	Lit.	k' [s ⁻¹]	r	k [l mol ⁻¹ s ⁻¹]
2a	Butylamin	10,66	[7]	1,011	0,99954	202,20
2b	sec-Butylamin	10,43	[7]	0,728	0,99957	145,60
2c	tert-Butylamin	10,68	[7]	0,004	0,99770	0,80
2d	Hexylamin	10,64	[7]	0,624	0,99963	124,80
2e	Cyclohexylamin	10,01 ^a	[7]	0,184	0,99944	36,80
2f	Allylamin	9,49	[7]	0,228	0,99869	45,60
2g	Propargylamin	8,15	[8]	0,027	0,99957	5,40
2h	1,1-Dimethylhydrazin	7,21	[9]	0,589	0,99378	117,80

^a in 80 % Methyl-Cellosolve

deutlich bei den drei isomeren Butylaminen **2a–c**, die bei nahezu gleicher Basizität eine durch sterische Effekte bedingte Abnahme der Reaktivität um den Faktor von etwa 250 von Butylamin **2a** zum tert-Butylamin **2c** zeigen. Die mit verminderter Basizität einhergehende Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit kann andererseits am Vergleich der k' - bzw. k -Werte in der Reihenfolge Butylamin **2a**, Allylamin **2f** und Propargylamin **2g** abgelesen werden. Die trotz geringerer Basizität relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeit für **1b** mit 1,1-Dimethylhydrazin **2h** weist auf eine mit den Aminen **2a–g** nicht vergleichbare Solvolysen des Nucleophils **2h** hin.

3.3. Einfluß der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten k' der Reaktionen von jeweils vier N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chloriden **1a–d** mit Butylamin **2a** in acht Lösungsmitteln (s. Tab. 3) und die derselben Stoffe **1a–d** mit Cyclohexylamin **2e** (s. Tab. 4) in vier Lösungsmitteln gemessen und die jeweiligen Werte für k berechnet.

Die Messungen belegen, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k' bzw. k und den Solvensparametern μ und E_T [10] besteht. Beim Übergang vom Lösungsmittel Methanol nach Acetonitril ist eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor von etwa 14 zu beobachten. Diese relativ kleine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist Ausdruck eines Solvenseffektes, der weder den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt noch den Reaktionsmechanismus beim Wechsel der Lösungsmittel ändert. Die Wirkung der Lösungsmittel läßt sich besser aufgrund ihrer protischen bzw. aprotischen Eigenschaften erklären. Protische Solventien wie Methanol, Butanol und Ethylenglycolmonomethylether (Methyl-Cellosolve) bilden H-Brücken zum N-Atom der Amine und setzen so deren Basizität und damit auch deren Reaktivität herab. Hingegen bewirken die als Elektronendonatoren fungierenden Solventien Acetonitril und Dioxan einerseits keine Basizitätsniedrigung der Amine **2** und können andererseits als Kationen solvatisierende Lösungsmittel das elektrophile Zentrum der Verbindungen **1** stabilisieren, womit die höhere Reaktionsgeschwindigkeit plausibel wird.

Tabelle 3. Kinetische Parameter der Reaktion von parasubstituierten N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chloriden **1a-d** mit Butylamin **2a** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C, k' [s⁻¹], k [l mol⁻¹ s⁻¹]

Lösungsmittel	Konst.	1a (R = H)	1b (R = 4-CH ₃)	1c (R = 4-CH ₃ O)	1d (R = 4-Cl)
Acetonitril	k'	4,681	3,301	2,635	6,600
	r	0,99940	0,99974	0,99974	0,99977
	k	936,22	660,20	527,00	1320,00
Dioxan	k'	4,350	3,041	2,320	6,370
	r	0,99853	0,99937	0,99914	0,99856
	k	870,00	608,20	464,00	1275,34
Methylenchlorid	k'	1,325	1,011	0,814	1,800
	r	0,99953	0,99954	0,99961	0,99951
	k	265,00	202,20	162,80	360,00
Cyclohexan	k'	1,201	0,957	0,791	1,682
	r	0,99887	0,99884	0,99826	0,99627
	k	240,20	191,38	158,20	336,40
Methyl-Cellosolve	k'	0,761	0,550	0,410	1,113
	r	0,99968	0,99966	0,99956	0,99968
	k	152,20	110,00	82,00	222,60
Butanol	k'	0,713	0,554	0,421	1,050
	r	0,99953	0,99968	0,99967	0,99961
	k	142,68	110,80	84,20	210,00
Chloroform	k'	0,431	0,303	0,238	0,630
	r	0,99958	0,99887	0,99934	0,99957
	k	86,20	60,60	47,60	126,00
Methanol	k'	0,324	0,251	0,202	0,429
	r	0,99898	0,99935	0,99946	0,99923
	k	64,80	50,20	40,40	85,80

Tabelle 4. Kinetische Parameter der Reaktion von parasubstituierten N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chloriden **1a-d** mit Cyclohexylamin **2e** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C, k' [s⁻¹], k [l mol⁻¹ s⁻¹]

Lösungsmittel	Konst.	1a (R = H)	1b (R = 4-CH ₃)	1c (R = 4-CH ₃ O)	1d (R = 4-Cl)
Dioxan	k'	0,740	0,563	0,415	1,108
	r	0,99959	0,99971	0,99973	0,99968
	k	148,00	112,60	83,00	221,60
Cyclohexan	k'	0,448	0,335	0,260	0,636
	r	0,99858	0,99832	0,99830	0,99934
	k	89,60	67,00	52,00	127,20
Methylenchlorid	k'	0,236	0,184	0,134	0,331
	r	0,99981	0,99944	0,99887	0,99965
	k	47,20	36,80	26,80	66,20
Methyl-Cellosolve	k'	0,114	0,091	0,065	0,161
	r	0,99936	0,99943	0,99960	0,99950
	k	22,80	18,20	13,00	32,20

3.4. Substituenteneffekte

Die Werte der Tab. 3 und 4 zeigen, daß die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten gleichlaufend ist mit der Elektronendonatorwirkung der Substituenten in 4-Position bzw. mit der dadurch bedingten Verringerung der positiven Partialladung am elektrophilen Zentrum in **1** (s. 3.5.). Die ($\lg k$)-Werte korrelieren sehr gut linear mit den σ_p -Hammett-Konstanten (s. Abb. 2) und beweisen den Transfer des Substituenteneffektes über die SO_2 -Gruppe von **1** in allen untersuchten Lösungsmitteln.

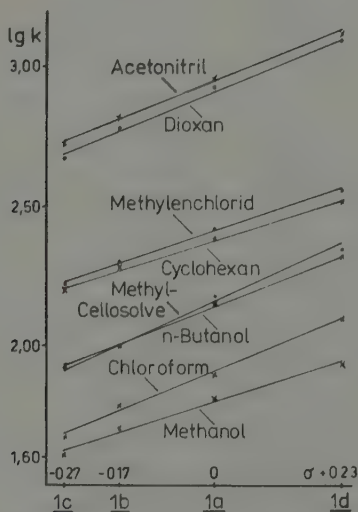


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den ($\lg k$)-Werten und den σ -Hammett-Konstanten in acht Lösungsmitteln bei 25 °C für die Reaktionen der N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäureester-chloride **1a-d** mit Butylamin **2a**

Unsere präparativen Bemühungen, weitere Verbindungen **1** mit Elektronenacceptor-Substituenten ($\text{R} = 4\text{-NO}_2, 4\text{-CN}$) zu synthetisieren, scheiterten. Daher sind je Korrelation z. Z. nur vier Meßpunkte zugänglich. Exemplarisch sollen zwei errechnete Hammett-Beziehungen, die für die Reaktion von N-Tosyl-iminothiokohlensäuremethylester-chlorid **1b** mit Butylamin **2a** [Gl. (1)] und die von **1b** mit Cyclohexylamin **2c** [Gl. (2)] jeweils in Methylenechlorid bei 25 °C sowie die dazugehörigen Werte der Linearregression angegeben werden.

$$\lg k = 0,678\sigma + 2,410; \quad r = 0,99549, \quad (1)$$

$$\lg k = 0,749\sigma + 1,662; \quad r = 0,98590. \quad (2)$$

In allen acht untersuchten Lösungsmitteln liegt die Reaktionskonstante ρ für die Reaktionen der Stoffe **1a-d** mit den Aminen **2a, e** in der Größenordnung 0,64 bis 0,85. Beim Vergleich der Reaktivität von Butylamin und Cyclohexylamin gegenüber **1a-d** beeinflussen die verwendeten Lösungsmittel (s. Tab. 3 und 4) die Reaktionsgeschwindigkeit nicht immer in gleicher Weise.

3.5. Reaktionsmechanismus

Auf der Basis der Meßergebnisse und unter Berücksichtigung der Erkenntnisse bei der Substitution von Halogenatomen an aktivierten C=C-Doppelbindungen durch Nucleophile [11, 12] wird folgender, in der Abb. 3 formelmäßig dargestellter Reaktionsmechanismus zur Diskussion gestellt:

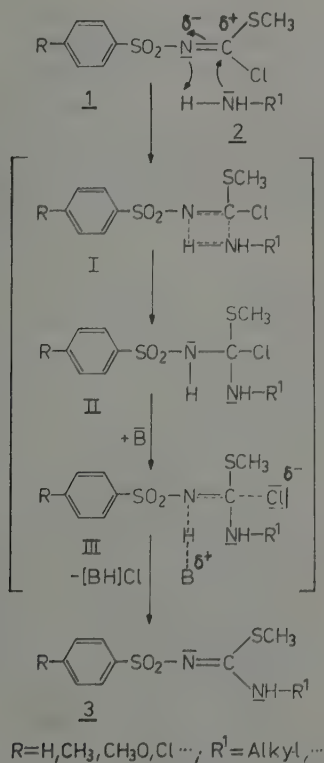


Abb. 3. Mechanismus der Bildung von N-Alkyl-N'-arylsulfonyl-S-methylisothioharnstoffen 3 aus N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chloriden 1 und N-Nucleophilen

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Struktur und Basizität der Amine 2 belegt (s. Tab. 2), daß der nucleophile Angriff des N-Atoms einesamins 2 an das elektrophile C-Atom eines N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylester-chlorids 1 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. In der Folge wird ein mehrstufiger Additions-Eliminierungs-Mechanismus durchlaufen, an dessen Anfang die Bildung eines aktivierten Komplexes I mit weitestgehender Elektronendelokalisation steht. I kann sich durch Bindungsumgruppierung in ein Intermediat II umwandeln, in dem das ehemals elektrophile C-Atom in 1 sp^3 -hybridisiert ist. Das in II nun am wenigsten basischen Sulfonamid-N-Atom befindliche Proton ist für die Wechselwirkung mit einer Base, dem überschüssigen Amin 2, prädestiniert und leitet somit zur Bildung des Komplexes III über. Aus III kann synchron, wahrscheinlicher aber über einen ElcB-Me-

chanismus [13], primär das Proton und nachfolgend das Chloridion unter Rückbildung der C=N-Doppelbindung zum Produkt **3** eliminiert werden. Ein solcher Ablauf steht in guter Übereinstimmung mit einem von NEIDLEIN und BOTTLER [14] aufgrund der nachgewiesenen Nebenprodukte postulierten Weg der nucleophilen Substitution einer Ethylthio-Gruppe in N-Aroyl-iminodithiokohlensäurediestern gegen ein Chloridion.

4. Substanzen und Analytik

4.1. Synthese der Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

Nach der bekannten Arbeitsweise [2] wurden die N-Arylsulfonyliminothiokohlensäuremethylester-chloride **1a-d** durch partielle Chlorierung der entsprechend substituierten N-Arylsulfonyliminodithiokohlensäuredimethylester [5] erhalten. Während aus **1a** und **1b** mit Butylamin in Cyclohexan bei Raumtemperatur die N-Butyl-S-methyl-N'-phenylsulfonyl (bzw. tosyl) -isothioharnstoffe **3a, b** darstellbar sind, liefern dieselben

Tabelle 5. Analytische Daten der Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

Nr.	R	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Molekülmasse)	¹ H-NMR ^a [ppm] TMS	UV ^b [nm]	lg ε
1a	H	65-66 [2]	93	C ₈ H ₈ ClNO ₂ S ₂ (249,74)	2,49 (s, 3 H, CH ₃ -S) 8,14-7,52 (m, 5 H, C ₆ H ₅)	224 261	3,96 4,11
1b	4-CH ₃	89-90 [2]	89	C ₉ H ₁₀ ClNO ₂ S ₂ (263,76)	2,47 (s, 3 H, CH ₃ -Ar) 2,50 (s, 3 H, CH ₃ -S) 7,97-7,32 (m, 4 H, C ₆ H ₄)	230 262	3,97 4,12
1c	4-CH ₃ O	79-81	86	C ₉ H ₁₀ ClNO ₃ S ₂ (279,76)	2,50 (s, 3 H, CH ₃ -S) 3,91 (s, 3 H, CH ₃ -O) 8,00-6,99 (m, 4 H, C ₆ H ₄)	260	4,16
1d	4-Cl	91-93 [3]	91	C ₈ H ₇ Cl ₂ NO ₂ S ₂ (284,18)	2,47 (s, 3 H, CH ₃ -S) 8,01-7,48 (m, 4 H, C ₆ H ₄)	234 263	4,12 4,15
3a	H R ¹ = H R ² = n-C ₄ H ₉	102-103	91	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (286,42)	1,90-0,96 (m, 7 H, C ₃ H ₇) 2,33 (s, 3 H, CH ₃ -S) 3,56 (q, 2 H, CH ₂ -N) 8,08-7,63 (m, 6 H, C ₆ H ₅ , NH)	243	4,24
3b	4-CH ₃ R ¹ = H R ² = n-C ₄ H ₉	79-81	93	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ (300,45)	1,79-0,97 (m, 7 H, C ₃ H ₇) 2,57 (s, 6 H, CH ₃ -S, CH ₃ -Ar) 3,52 (q, 2 H, CH ₂ -N) 7,99-7,49 (m, 5 H, C ₆ H ₄ , NH)	245	4,26
4a	H R ¹ = H R ² = n-C ₄ H ₉	71-73	92	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ O ₂ S (311,45)	1,81-0,94 (m, 14 H, 2(C ₃ H ₇)) 3,35 (q, 4 H, 2(CH ₂ -N)) 8,04-7,09 (m, 7 H, C ₆ H ₅ , 2(NH))	233	4,09
4b	4-CH ₃ R ¹ = H R ² = n-C ₄ H ₉	80-82	88	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ O ₂ S (325,48)	1,81-0,94 (m, 14 H, 2(C ₃ H ₅)) 2,56 (s, 3 H, CH ₃ -Ar) 3,32 (q, 4 H, 2(CH ₂ -N)) 7,91-7,25 (m, 6 H, C ₆ H ₄ , 2(NH))	234	4,17

^a **1a-d** in CDCl₃; **3a, b** und **4a, b** in (CD₃)₂SO

^b in Cyclohexan

Ausgangsprodukte beim mehrstündigen Erhitzen in Acetonitril die N,N'-Dibutyl-N''-phenylsulfonyl (bzw. tosyl) -guanidine **4a, b**. Die analytischen Daten der genannten Substanzen sind in Tab. 5 enthalten.

4.2. UV-spektroskopische Beweisführung des Reaktionsverlaufes

Die N-Butyl-S-methyl-N'-phenylsulfonyl (bzw. tosyl) -isothioharnstoffe **3a, b** wurden in Acetonitril im Molverhältnis 1 : 100 mit Butylamin **2a** (nach dem Mischen jeweils $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ an **3a, b** und $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ **2a**) versetzt und das UV-Spektrum der Lösung 15 min lang jeweils im Zeitabstand von 90 s aufgenommen. Es konnte keine Veränderung der UV-Spektren von **3a** und **3b** in Richtung der Spektren von N,N'-Dibutyl-N''-phenylsulfonyl (bzw. tosyl) -guanidin **4a, b** beobachtet werden.

4.3. Lösungsmittel und Geräte

Für die kinetischen und UV-Untersuchungen wurden spektroskopisch reine Lösungsmittel verwendet. Die kinetischen Messungen erfolgten mit einer Stopped-Flow-Apparatur (Modell 1705) der Firma APPLIED PHOTOPHYSICS LTD, die mittels Digitalvoltmeter 3437A und einem Rechner HP-85 der Firma HEWLETT-PACKARD rationalisiert wurde [4]. Die UV-Spektren wurden mit einem UV-Spektrometer MODEL 402 der Firma PERKIN ELMER aufgenommen.

Schrifttum

- [1] REINKE, H., M. HANS, E. MATOS und H. DEHNE: J. prakt. Chem., **330** (1988) 801.
- [2] NEIDLEIN, R., W. HAUSSMANN und E. HEUKELBACH: Chem. Ber. **99** (1966) 1252.
- [3] HANS, M., H. DEHNE und R. HARTWIG: Z. Chem. **26** (1986) 204.
- [4] HANS, M., F. BARNIKOL, J. IMRICH und G. SUCHAR: Wiss. Z. PH „Liselotte Herrmann“ Güstrow, Math.-Nat. Fak., im Druck.
- [5] COMPPER, R., und W. HÄGELE: Chem. Ber. **99** (1966) 2885.
- [6] HANS, M., und H. DEHNE: Pharmazie **36** (1981) 474.
- [7] SMITH, J. W. in: „The chemistry of the amino group“. London/New York/Sydney: Wiley 1968, S. 161-204.
- [8] VEXLEARSCHI, G., und P. RUMPF: C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **236** (1953) 939.
- [9] HINMANN, R. L.: J. Org. Chem. **23** (1958) 1587.
- [10] REICHARDT, C.: Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie. 4. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie 1973, S. 162-164.
- [11] BURTON, D. J., und H. C. KRUTZSCH: J. Org. Chem. **36** (1971) 2351.
- [12] RAPPOPORT, Z., und B. AVRAMOVITCH: J. Org. Chem. **47** (1982) 1397.
- [13] MARCH, J.: Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. New York. St. Louis/San Francisco/Toronto/London Sydney: McGraw-Hill Book Company 1968, S. 735.
- [14] NEIDLEIN, R., und R. BOTTLER: Arch. Pharm. **308** (1975) 379.

University of Alabama in Huntsville, Huntsville (Alabama)

Consideration of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ as an Energy Transfer Source for a Chemical Laser

By C. Riley, J. K. Baird¹, T. A. Barr and W. B. McKnight

With 1 Figure

(Received 17th October 1988)

Zusammenfassung

Der Zustand ($A^3\Sigma_u^+$) von Stickstoff ist besonders attraktiv als ein Donator-Molekül für einen chemischen Laser. Wir vergleichen zwei Mechanismen für die Produktion von $N_2(A)$. (I) Die Reaktion von N_3 -Radikalen mit den Produkten einer Elektronen-Entladung in gasförmigem Stickstoff, und (II) Reaktion von H-Atomen mit NF_2 -Radikalen. Mechanismus (II) ist in allen Belangen überlegen.

Introduction

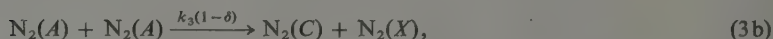
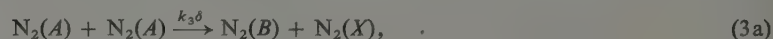
This communication presents a kinetic analysis of the potential application of the $A^3\Sigma_u^+$ state of N_2 as an energy transfer source for a gas phase chemical laser. $N_2(A)$ is particularly attractive in this application, because of its long radiative lifetime ($\tau = 2 \times 10^{-3}$ s) [1], electronic energy (6.3 eV) [2], and the several different reaction schemes available for its production [3, 4].

Below we analyze and compare two different reaction mechanisms which produce $N_2(A)$. In each case, we calculate the concentration of $N_2(A)$ which occurs in the steady state. We also determine the rate of radiative emission of the lasing medium as a function of its rate of reaction with $N_2(A)$.

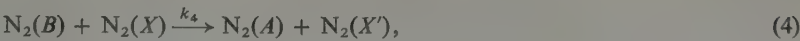
Reaction Mechanism I

In this scheme, azide radicals are formed by the thermolysis of a metal azide such as NaN_3 . The latter has been reported to dissociate smoothly and quantitatively [4, 5]. The azide radicals, N_3 , then react with nitrogen atoms formed in a high pressure (1–2 atm), high temperature (8000 K) electric arc system [6] to produce $N_2(A)$. In addition to copious quantities of nitrogen atoms for reaction with N_3 , the arc also produces $N_2(A)$ directly.

The reaction mechanism is as follows:



¹ Prof. J. K. BAIRD, Department of Chemistry, University of Alabama in Huntsville, Huntsville, Alabama 35899.



where e^- is an electron; $N_2(X)$, $N_2(A)$, $N_2(B)$, $N_2(C)$ represent the ground and first three excited states of N_2 , respectively; N is a nitrogen atom; L , L_2^* , and L_1^* are the ground, radiatively emitting excited lasing state, and a lower excited state of an unspecified transfer medium respectively; and $h\nu_n$ represents the photon emitted from the particular elementary step labelled by n . The fraction of $N_2(A)$ in eq. (3) which disproportionates to $N_2(B)$ is $\delta < 1$. The values of the rate constants of the elementary steps involved in this mechanism have been summarized in Table 1.

Application of the steady state approximation to the above mechanism results in a steady state concentration for $N_2(A)$ given by

$$[N_2(A)] = \frac{-k_{14}[L] + [(k_{14}[L])^2 + 4k_3(k_2[N] [N_3] + k_1[e^-] [N_2(x)])]^{1/2}}{2k_3} \tag{I}$$

This equation assumes that $k_{14}[L] > k_7$, which is a necessary condition for the system to operate efficiently in an energy transfer mode.

A measure of the efficiency of this mechanism is the steady state $N_2(A)$ concentration produced in the absence of L . By setting $[L] = 0$ in eq. (I), we obtain

$$[N_2(A)] = \left(\frac{k_2[N] [N_3] + k_1[e^-] [N_2(X)]}{k_3} \right)^{1/2} \tag{II}$$

Table 1. Constants for $N_2(A)$ production steps

Rate constant	Value	Reference
k_1	$4.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Appendix
k_2	$(1.6 \pm 1.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[7]
k_3	$2.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[8]
k_4	$4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[8 b]
k_5^{-1}	$4 \times 10^{-6} \text{ s}$	[9]
k_6^{-1}	$39 \times 10^{-9} \text{ s}$	[9 a]
k_7^{-1}	$2 \times 10^{-3} \text{ s}$	[8 a]
K_{eq}	100% dissociated	[10]
k_9	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[3]
k_{10}	$(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[3]
k_{11}	$(3.0 \pm 1.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[3]
k_{12}	$(7.0 \pm 3.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[3]
k_{13}	$2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[3]

Aside from the rate constants listed in Table 1 (k_1 has been estimated in the Appendix), evaluation of eq. (II) requires estimates of the concentrations of e^- , $N_2(X)$, N, and N_3 . To assign these values, we need to specify a proposed technique for producing the respective species.

In this regard, we suggest that the N atoms be produced in a high pressure nitrogen gas discharge followed by expansion through a supersonic nozzle into a lower pressure drift region containing N_3 . Typically in a discharge, one finds $[e^-] = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $[N_2(X)] = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, and $[N] = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. After expansion through the nozzle, the concentration of N would likely drop to $[N] = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. By arraying and baffling ovens for the thermolysis of NaN_3 , we estimate that N_3 could be injected into the drift region at a concentration of 10^{15} cm^{-3} [4].

Substituting the above values into eq. (II), one obtains $[N_2(A)] = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. This concentration is limited because of the large value for k_3 ; the destruction of $N_2(A)$ through eq. (3) strongly competes with the joint effects of the various $N_2(A)$ production steps in the mechanism.

When $[L] \neq 0$, we find that the rate of photon emission by L_2^* in this mechanism is given by

$$\frac{d[h\nu_{15}]}{dt} = \frac{(k_{14}[L])^2}{2k_3} \left(\left[1 + \frac{4k_3(k_2[N][N_3] + k_1[e^-][N_2(x)])}{(k_{14}[L])^2} \right]^{1/2} - 1 \right). \quad (\text{III})$$

For the data given above, eq. (III) has been plotted as a function of $k_{14}[L]$ in Fig. 1.

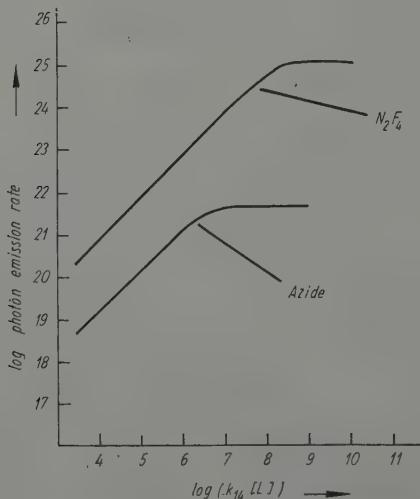


Fig. 1. Log of calculated photon emission rate (photons $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) of lasing/transfer medium L versus log of the rate of excitation of L by $N_2(A)$

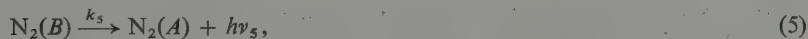
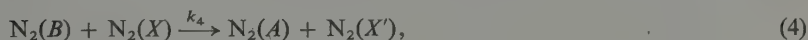
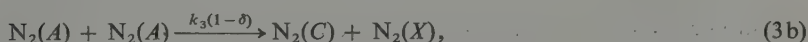
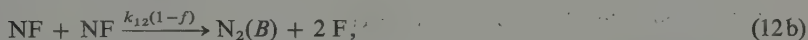
For large values of $[L]$, the rate of emission achieves the saturation value

$$\frac{d[h\nu_{15}]}{dt} = k_2[N][N_3] + k_1[e^-][N_2(X)] \quad (IV)$$

which is obtained by letting $[L] \rightarrow \infty$ in eq. (III). This value is represented by the plateau in the lower curve of Fig. 1.

Mechanism II

In this scheme, H atoms produced in a microwave discharge would be reacted with NF_2 radicals generated by low temperature thermolysis of N_2F_4 . The reaction mechanism consists of fifteen steps:



Seven of these elementary steps are identical with reactions found in mechanism I and are identified by the same equation numbers. The symbol, f , represents the fraction of the NF which disproportionates to $N_2(A)$ in eqs. (12). Values of the rate constants are given in Table 1.

Application of the steady state approximation to mechanism II and neglect of small rate constants (See Table I) results in

$$[N_2(A)] = \frac{k_{14}[L]}{2k_3} \left(\left[1 + \frac{2k_3k_9[H][NF_2]}{(k_{14}[L])^2} \right]^{1/2} - 1 \right). \quad (V)$$

In the limit $[L] \rightarrow 0$, eq. (V) becomes

$$[N_2(A)] \cong \left(\frac{k_9[H][NF_2]}{2k_3} \right)^{1/2} \quad (VI)$$

which is the analog of eq. (II) in mechanism I.

Using the typical experimental values, $[H] = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, and $[NF_2] = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, plus the rate constants in Table I, we find by evaluating eq. (VI) that $[N_2(A)] = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. This is substantially larger than the $N_2(A)$ concentration resulting from mechanism I, although as before the rapid disproportionation of $N_2(A)$ through eq. (3) limits the build-up of $N_2(A)$.

In the presence of L , the rate of photon emission from L_2^* is

$$\frac{d[h\nu_{15}]}{dt} = \frac{(k_{14}[L])^2}{2k_3} \left(\left[1 + \frac{2k_3k_9[H][NF_2]}{(k_{14}[L])^2} \right]^{1/2} - 1 \right). \quad (VII)$$

This equation results in the upper curve of Figure 1. In the limit of large $[L]$, this equation achieves the saturation value,

$$\frac{d[h\nu_{15}]}{dt} = \frac{k_9}{2} [H][NF_2] \quad (VIII)$$

which determines the plateau in the upper curve of Fig. 1.

Discussion

With rate coefficients evaluated, eq. (II) assumes the form

$$[N_2(A)] = (0.007 [N][N_3] + 0.2 [e^-][N_2(X)])^{1/2}. \quad (IX)$$

It is readily apparent that, given our estimates of the concentrations of the species required by eq. (IX), most of the $N_2(A)$ produced has its origin in the discharge. Unless the product, $([N][N_3])$, can be increased by several orders of magnitude, the effect of introducing N_3 is minor. In fact, the halftine against disproportionation, $(2k_3[N_2(A)])^{-1} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ s}$, could limit the feasibility of the flow system we imagine, and L would have to be introduced directly into the discharge to achieve substantial lasing.

Figure 1 shows that the photon emission rate expected from mechanism II exceeds that for mechanism I for all values of $k_{14}[L]$. Moreover, it saturates later and achieves a larger saturation value. We conclude that, with the properties of L unspecified as above, the N_2F_4 pump appears substantially more promising than the discharge/azide system.

The properties of L are not unimportant, however, and must be considered. The lifetime of L_1^* must be considerably less than L_2^* to produce a population inversion. One candidate for L that has shown some promise is the interhalogen IF. DAVIS and HANKO have demonstrated that IF lases in the 650–715 nm region when optically pumped [11]. However, they found that the laser power decreased significantly as pressures were increased above several Torr. APPELMAN and CLYNE demonstrated that IF has a life-

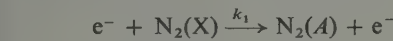
time of only a few ms in a flow system [12]. Apparently IF disproportionates on the walls and collisionally at higher pressure. It is not known what value k_{14} might have for IF. EDEN et al. [13], have demonstrated IF lasing in the 480–496 nm region when discharge pumped. The discharge pump leads to E state excitation [14] and multiline transitions between E and $A^3\pi$ states. DAVIS and HANKO optically pumped the IF($B^3\pi_0$) state and produced transitions between $B^3\pi_0$ and $X'\Sigma$. With 6.3 e.v. available, the $N_2(A)$ state has enough energy to pump either the E or B states [14].

It is important to bear in mind, also that the photon emission rates shown in Fig. 1 assume that L_2^* decays solely by photon emission. Specifically we have assumed that there is no interaction between L and any of the reactants or intermediates other than energy transfer between $N_2(A)$ and L .

Appendix.

Calculation of k_1 for Electron Excitation of $N_2(X)$ to $N_2(A)$

The rate constant for the reaction



is given by

$$k_1(T) = \int_{\epsilon_0}^{\infty} d\epsilon v \sigma f(\epsilon, T) \tag{A.1}$$

where ϵ and v are the relative energy and speed respectively, σ is the mean cross section above the threshold ϵ_0 for electron excitation of $N_2(X)$ to $N_2(A)$, and $f(\epsilon, T)$ is the Maxwell distribution function, which has the form

$$f(\epsilon, T) = \frac{2\epsilon^{1/2} \exp(-\epsilon/kT)}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}} \tag{A.2}$$

Substituting $\bar{\epsilon} = (3/2) kT$ and $\epsilon = (1/2) mv^2$ along with eq. (A.2) into eq. (A.1) leads to

$$k_1(T) = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \frac{2\sigma}{\pi^{1/2}(2\bar{\epsilon}/3)^{3/2}} \int_{\epsilon_0}^{\infty} d\epsilon \epsilon \exp(-3\epsilon/2\bar{\epsilon}). \tag{A.3}$$

Integration yields

$$k_1(T) = 2 \left(\frac{4\bar{\epsilon}}{3\pi m}\right)^{1/2} \sigma \left(1 + \frac{3\epsilon_0}{2\bar{\epsilon}}\right) \exp\left(\frac{-3\epsilon_0}{2\bar{\epsilon}}\right). \tag{A.4}$$

Using a value of $\bar{\epsilon} = 3.5$ e.v. for the electron swarm in the arc source [15] and taking the values of ENGELHARDT, et al. [16], for ϵ_0 and σ as 6.7 e.v. and $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, respectively, we obtain $k_1(T) = 4.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. According to eq. (A.4), $k_1(T)$ is strongly dependent upon $\bar{\epsilon}$. For example, at $\bar{\epsilon} = 2.5$ e.v., $k_1(T) = 1.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, while at $\bar{\epsilon} = 1.0$ e.v., $k_1(T) = 5.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

References

- [1] NADLER, I., A. ROTEM and S. ROSENWAKS: Chem. Phys. **69** (1982) 375.
- [2] BOND, J., Jr., K. WATSON and J. WELCH, Jr.: Atomic Theory of Gas Dynamics. Addison Wesley, Chapter 4, p. 90-91 (1965).
- [3] CHEAH, C. T., M. A. A. CLYNE and P. D. WHITEFIELD: J.C.S. Faraday II. **76** (1980) 711.
- [4] PIPER, L. G., R. H. KRECH and R. L. TAYLOR: J. Chem. phys. **71** (5) (1979) 2099.
- [5] COTTON, F. A., and G. WILKINSON: Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Edition, Wiley Interscience 1972, p. 353.
- [6] RICHLEY, E., and D. T. TUMA: J. Appl. Phys. **53** (1982) 12, 8511.
- [7] YAMASAKI, K., T. FUENO and O. KAJIMOTO: Chem. Phys. Lett. **94**, (1983) 425.
- [8] An average of values reported in (a) NADLER, I., A. ROTEM and S. ROSENWAKS: Chem. Phys. **69** (1982) 375 and (b) D. B. GUREVICH, M. A. KANATENKO and I. V. PODMOSKENSKI: Opt. Spectrosc. (USSR) **54** (1983) 464.
- [9] An average of values reported in (a) JOHNSON, A. W., and R. G. FOWLER: J. Chem. Phys. **53** (1970) 65 and 8b.
- [10] (a) JOHNSON, F. A., and C. B. COLBURN: JACS **83** (1961) 3043; (b) A. B. MODICA and D. G. HORNIG: J. Chem. Phys. **49** (1968) 629.
- [11] DAVIS, S. J., and L. HANKO: Appl. Phys. **37** (1980) 692.
- [12] APPLMAN, E. H., and M. A. A. CLYNE: J. C. S. Faraday I, **71** (1975) 2072.
- [13] EDEN, J. G., M. L. DLABAL and SHELDON B. HUTCHISON: IEEE, J. Quantum Electron, Vol. QE-17, 1085, June 1981, and M. L. DLABEL and S. B. HUTCHISON, J. E. EDEN and J. T. VERDEYEN: Appl. Phys. Lett. **37** (10) (1980) 373.
- [14] BIRKS, J. W., S. D. GABELNICK and H. S. JOHNSTON: J. Mol. Spectrosc. **57**, (1975) 23.
- [15] ALEKSANDROV, N. L., A. M. KONCHAKOV and E. E. SON: Sov. J. Plasma Phys. **4** (1) (1978) 98.
- [16] ENGELHARDT, A. G., A. V. PHELPS and C. G. RISK: Phys. Rev. **135**, 6A (1964) 1566.

*Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg
Sektion Chemie und Werkstofftechnik der Technischen Universität Karl-Marx-Stadt*

Zur Wirkung von Metallkomponenten auf die acide Funktion von Reformingkatalysatoren

Von S. Engels¹, J. Haupt, V. Hopfe, H. Lausch und G. Marx

Mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 14. März 1988;
in rev. Fassung am 5. Dezember 1988)

Abstract

The influence of typical metal components of reforming catalysts (Pt, Re, Cr) on their acidic properties was investigated by means of i.r. spectroscopic methods using ammonia as probe molecule. It was shown that metal components in high oxidation states lead to an increased Lewis acidity and a small rise in the strength of Brønsted acid centres especially in the case of the modification with rhenium. This effect is removed by the reduction process probably caused by a partial electron transfer from metal to the acidic centres.

1. Einleitung

Platinhaltige Metall/Träger-Katalysatoren auf der Basis von γ -Aluminiumoxid können durch den Zusatz von Nebengruppenmetallen in ihren Reformiereigenschaften in weiten Grenzen modifiziert werden. Das für den Ablauf der bifunktionell katalysierten Prozesse erforderliche Aciditätsniveau wird üblicherweise durch Halogenidzusätze eingestellt (vgl. z. B. [1]).

Um ein tieferes Verständnis der Wirkungsweise derartiger Katalysatorsysteme zu erlangen, muß demzufolge einerseits der Frage nachgegangen werden, mit welchen Konsequenzen die Aufbringung von Metallverbindungen sowie deren thermische Behandlung in oxidierender und reduzierender Atmosphäre (und damit unterschiedlichen Oxidationsstufen) für die aciden Eigenschaften des Aluminiumoxids verbunden ist. Dabei kann von den in [2] im Überblick dargestellten Zusammenhängen zwischen der Struktur von Oxiden und ihrem Lewis- oder Brønsted-aciden Charakter ausgegangen werden, indem die dort angewandten Überlegungen bezüglich Partialladungen und induktiven Effekts auf die hier untersuchten Systeme übertragen werden. In der umgekehrten Wirkungsrichtung ist aber auch der Einfluß der Trägeracidität auf den Zustand der Metallkomponente zu beachten.

Für die Untersuchungen wählten wir platin-, rhenium- und chromiumhaltige Monometall/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren, denen zu Referenzzwecken der reine Träger γ -Aluminiumoxid sowie mit Chlorid modifiziertes γ -Aluminiumoxid gegenübergestellt wurden (vgl. [3]).

Obwohl zur Charakterisierung des aciden Verhaltens eine Vielzahl moderner festkörperchemischer Methoden bekannt ist, haben sich die IR-spektroskopischen Ver-

¹ Prof. Dr. habil. S. ENGELS, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, Otto-Nuschke-Straße, Merseburg, DDR-4200.

fahren aufgrund des Vorteils, weitgehend im Temperatur- und Druck-Arbeitsbereich realer Katalysatorsysteme arbeiten zu können, einen festen Platz gesichert. Insbesondere durch den Einsatz einer verbesserten Gerätegeneration (verbesserte Detektoren, Fourier-transformspektrometer, rechentechnische Bearbeitung) sind zahlreiche neue Aussagen zu erreichen (vgl. [4]). Aus diesen Gründen benutzten wir für unsere Untersuchungen die IR-spektroskopische Charakterisierung von NH_3 -Adsorbaten, wobei die gesamte Präparation der Proben einschließlich der Adsorption und Desorption von Ammoniak unter in-situ-Bedingungen in einer Ganzglasapparatur mit fest im Spektrometer eingebauter Küvette erfolgte. Der untersuchte Wellenzahlbereich erstreckte sich von 1000 bis 1800 cm^{-1} .

Bei den hier vorgestellten Messungen wurden besonders der Bereich von 1200 bis 1300 cm^{-1} zur Charakterisierung der Lewis-aciden Eigenschaften und der Bereich von $1400 \dots 1500\text{ cm}^{-1}$ zur Charakterisierung des Brønsted-aciden Verhaltens herangezogen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Zuordnung von Schwingungsbanden der NH_3 -Adsorbate an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Bereich von $1000 \dots 1800\text{ cm}^{-1}$ (vgl. hierzu [2–7])

Wellenzahlbereich in cm^{-1}	Charakterisierte Zentrenart	Intensität
1200 ... 1300	Lewis-acide Zentren	sehr stark
1400 ... 1500	Brønsted-acide Zentren	stark
1615 ... 1625	Lewis-acide Zentren	stark
1680 ... 1710	Brønsted-acide Zentren	schwach

2. Experimenteller Teil

Die Herstellung der benötigten Modellkatalysatoren erfolgte nach der in [3] beschriebenen Vorschrift, wobei als zusätzliche Tränkkomponenten Perrheniumsäure, Hexachloroplatin(IV)-säure und $(\text{CrO}_3)_x$ zur Anwendung gelangten. Gehalt und Verteilung der Komponenten über den Formlingsquerschnitt wurden mittels Elektronenstrahlmikroanalyse bestimmt und eine annähernde Gleichverteilung nachgewiesen. Durch geeignete Synthesebedingungen konnten für alle Katalysatoren Gehalte von 2% der „Aktivkomponente“, d. h. Cl, Re, Pt und Cr_2O_3 , garantiert werden. Die Calcinationsbehandlung im Luftstrom bei 500°C ist in [3] näher erläutert. Analog erfolgte auch die Reduktion der Modellkatalysatoren im Wasserstoffstrom bei 500°C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 l h^{-1} . Die Methodik der IR-spektroskopischen Untersuchungen (Transmission) in in-situ-Technik ist ebenfalls in [3] beschrieben.

Es kamen Probenmengen bis maximal 30 mg als selbsttragende Preßlinge zum Einsatz, wobei eine rechentechnische Korrektur den Einfluß der Probenmasse verringerte. Vorbehandlung, Adsorption und Desorption erfolgten in einem Strömungssystem, wobei mittels eines Dosiergerätes bei der Adsorption (200°C zur Vermeidung kinetisch kontrollierter Adsorptionszustände) impulsartig Ammoniak zugegeben wurde. Nach Spektrenregistrierung konnte der Adsorptions- oder Desorptionsvorgang

wiederholt werden. Als Sättigung (NH_3 -Überschuß) bezeichnen wir in dieser Arbeit den Zustand, bei dem eine weitere Dosierung von Ammoniak keine Spektraveränderung verursachte.

Die Möglichkeiten der rechtechnischen Erfassung und Bearbeitung der Spektren sind in [8] für das Dispersionsspektrometer SPECORD 75 IR und in [9] für das Fourier-Transformspektrometer IRF 180 dargestellt.

Zum Vergleich des Verhaltens der Modellkatalysatoren erfolgte die Normierung der jeweiligen Maximaextinktionen auf den Wert der Bande bei $1200 \dots 1300 \text{ cm}^{-1}$ bei NH_3 -Überschußdosierung. Für die Bande bei $1400 \dots 1500 \text{ cm}^{-1}$ wurde der Mittelwert beider Maximaextinktionen gebildet und ebenfalls der Normierung unterzogen. Die Abhängigkeit der normierten Maximaextinktion \bar{E}_{1200} der Bande bei 1200 bis 1300 cm^{-1} und der gemittelten normierten Maximaextinktion \bar{E}_{1400} der Bande bei $1400 \dots 1500 \text{ cm}^{-1}$ von der jeweiligen Adsorptions- bzw. Desorptionsbehandlung ist in Abb. 1 dargestellt. Ausgewählte Originalspektren sind in den Abb. 2-4 wiedergegeben.

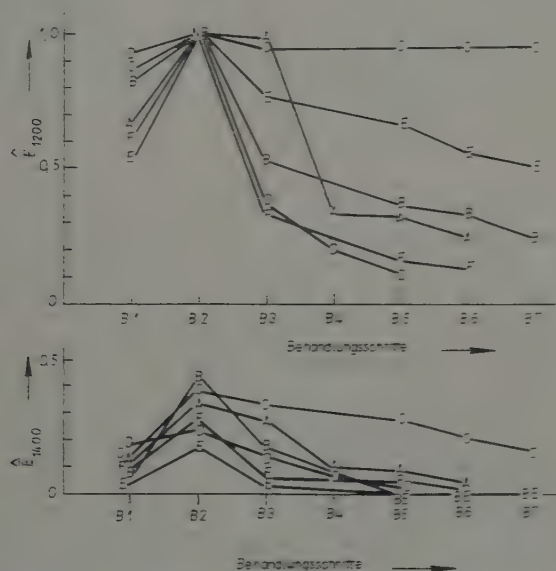


Abb. 1. Abhängigkeit der normierten Maximaextinktion \bar{E}_{1200} im Bereich der Bande bei $1200 \dots 1300 \text{ cm}^{-1}$ bzw. der gemittelten normierten Extinktion \bar{E}_{1400} der Bande bei $1400 \dots 1500 \text{ cm}^{-1}$ (NP: Normierungspunkt)

Behandlungsschritte: B 1: Adsorption $10 \mu\text{mol NH}_3$; B 2: Adsorption von NH_3 im Überschuß; B 3: Desorption bei 280°C ; B 4: bei 320°C ; B 5: bei 360°C ; B 6: bei 400°C ; B 7: bei 460°C

A: $7\text{-Al}_2\text{O}_3$; B: $2\% \text{ Cl } 7\text{-Al}_2\text{O}_3$; C: $2\% \text{ Re } 7\text{-Al}_2\text{O}_3$, calciniert; D: $2\% \text{ Re } 7\text{-Al}_2\text{O}_3$, reduziert; E: $2\% \text{ Pt } 2\% \text{ Cl } 7\text{-Al}_2\text{O}_3$, calciniert; F: $2\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ } 7\text{-Al}_2\text{O}_3$, calciniert bzw. reduziert

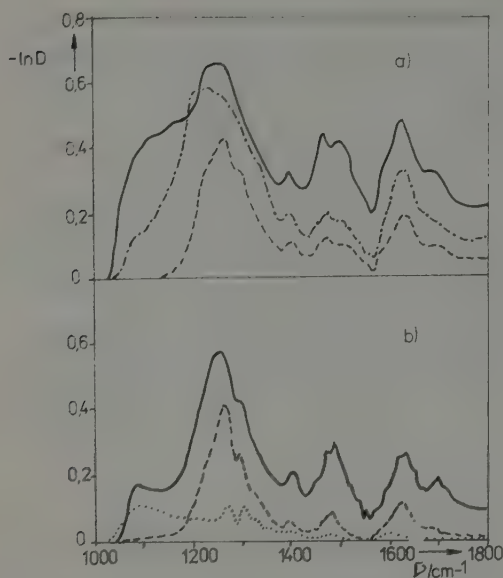


Abb. 2. Ausgewählte IR-Spektren von NH_3 -Adsorbatstrukturen an 2% $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calciniert (a) und reduziert (b)

----- Adsorption von $10 \mu\text{mol NH}_3$
 ——— Adsorption von NH_3 im Überschuß
 Desorption bei 360°C
 -.-.-.- Desorption bei 460°C

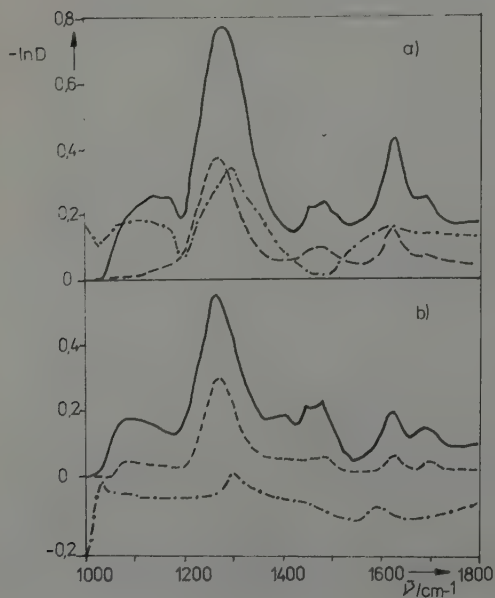


Abb. 3. Ausgewählte IR-Spektren von NH_3 -Adsorbatstrukturen an 2% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciniert (a) und reduziert (b)

----- Adsorption von $10 \mu\text{mol NH}_3$
 ——— Adsorption von NH_3 im Überschuß
 Desorption bei 360°C
 -.-.-.- Desorption bei 460°C

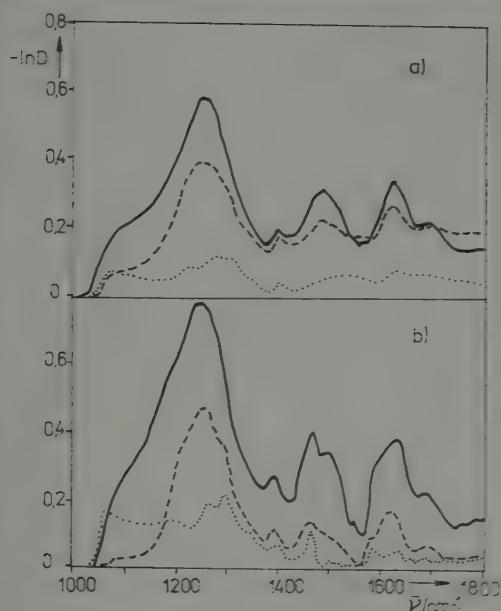


Abb. 4. Ausgewählte IR-Spektren von NH_3 -Adsorbatstrukturen an 2% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) und unmodifiziertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b)

----- Adsorption von $10 \mu\text{mol NH}_3$
 ——— Adsorption von NH_3 im Überschuß
 Desorption bei 360°C

3. Ergebnisse

3.1. Untersuchungen an Re-modifiziertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Bei der Untersuchung der metallhaltigen Modellkatalysatoren wurden sowohl der Zustand hoher Oxidationsstufen (nach der Calcination) als auch derjenige nach der Reduktion herangezogen. Die im Falle der rheniumhaltigen Modellkatalysatoren in calciniertem Zustand aufgenommenen Adsorbatspektren demonstrieren einen, dem unmodifizierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qualitativ ähnlichen Spektrungsverlauf. Bei geringen Ammoniakdosierungen ist darüber hinaus eine gut ausgeprägte Schulter bei 1295 cm^{-1} zu beobachten, die ebenso auf die Existenz mehrerer Adsorptionszustände mit Lewis-Wechselwirkung hindeutet wie die auffallend große Halbwertsbreite der Bande zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} (vgl. Abb. 2 und Abb. 4).

Die Auswirkungen der Rheniummodifizierung auf die Lewis-Acidität sind gravierend, denn die bei Desorptionstemperaturen von 460°C erhaltene Intensität der Bande zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} war nur unwesentlich geringer als die nach Ammoniak-Überschußdosierung. Diese große Stärke der Lewis-aciden Zentren ist vermutlich vorzugsweise auf die Wirkung nicht vollständig koordinierter Rheniumspezies in der Oberfläche zurückzuführen, die durch ihre hohe Ladungsdichte selbst Zentrenwirkung besitzen bzw. eine Verstärkung der Elektronenakzeptorwirkung koordinativ nicht abgesättigter Al^{3+} -Ionen bedingen.

Im Gegensatz zur Halogenmodifizierung (vgl. [3]) war bei den calcinierten rheniumhaltigen Modellkatalysatoren eine deutliche Verstärkung der Brønsted-Acidität zu verzeichnen, so daß noch bei den höchsten Desorptionstemperaturen an derartigen

Zentren Ammoniak adsorbiert verblieb. Diese Erscheinung wird auf die durch die hohe Ladungsdichte der Rheniumspezies bedingte polarisierende Wirkung bezüglich der OH-Gruppierungen zurückgeführt und ist möglicherweise mit der Wirkung eingebauter Seltenerdmetallionen in Zeolithen [10] vergleichbar.

Nach der Reduktion, bei der im wesentlichen das gesamte Rhenium des „Modellkatalysators“ in den metallischen Zustand überführt wurde, erfolgten weitere IR-spektroskopische Untersuchungen, deren Ergebnisse ebenfalls in den Abb. 1 und 2 dargestellt sind. Der Spektrenverlauf ähnelt dem des unmodifizierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, wobei sich im Unterschied zu diesem im Bereich der Bande zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} geringere Halbwertsbreiten sowie veränderte Intensitätsverhältnisse der bei der Desorption deutlich heraustretenden Teilbanden ergeben. Der Vergleich der Desorptionstemperaturen zeigt außerdem, daß die Bindungsfestigkeit des Ammoniaks sowohl an den Lewis- als auch an den Brønsted-Zentren geringer ist als im Falle des unmodifizierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2. Untersuchungen an Pt-modifiziertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Bei den Studien an platinmodifiziertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ war in Übertragung der bisherigen Erkenntnisse eine der Rheniummodifizierung vergleichbare, aber infolge des geringeren Ionenpotentials des Platins schwächere Wirkung zu vermuten. Als zusätzliche Schwierigkeit trat hier das Problem auf, daß bei der Präparation derartiger Katalysatoren von Hexachloroplatin(IV)-säure ausgegangen wird und demzufolge stets eine gleichzeitige Chloridmodifizierung erfolgt. Beginnend beim Tränkprozeß und verstärkt bei der nachfolgenden Calcination erfolgt jedoch der in [11] angegebene partielle Ligandenaustausch zwischen den Chloridionen der Hexachloroplatin(IV)-säure und sauerstoffhaltigen Gruppierung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers ohne Oxidationsstufenwechsel des Zentralions, so daß Strukturen resultieren, die mit denen der rheniummodifizierten Katalysatoren vergleichbar sind. Daneben existieren, im Unterschied dazu, durch die wesentlich höhere Neigung des Platins zur Koordination mit Chloridionen (im Vergleich zum Rhenium) Pt-Cl-Strukturen. IR-spektroskopisch konnte tatsächlich eine im Vergleich zum halogenmodifizierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deutlich erhöhte Lewis-Acidität durch eine auch bei Desorptionstemperaturen von 460 °C noch bestehende breite und intensive Bande zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} festgestellt werden, die allerdings eine deutlichere Intensitätsabnahme als im Fall der rheniummodifizierten Proben zeigte (vgl. Abb. 1-3). Auffallend war die sowohl hinsichtlich der Stärke der Wirkung (angezeigt durch die thermische Stabilität der Adsorbatstrukturen) als auch in bezug auf die Zentrenzahl (ausgedrückt durch das Flächenintegral der Bande) außerordentlich geringe Brønsted-Acidität.

Es ist denkbar, daß bei den Ligandenaustauschprozessen während der Präparation für die Fixierung der Pt-Spezies Hydroxylgruppen verbraucht werden, die dann nicht mehr zur Bildung Brønsted-acider Zentren zur Verfügung stehen.

3.3. Untersuchungen an Cr-modifiziertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Über den Einfluß von Chromium-Zusätzen zu Reformingkatalysatoren existiert eine Vielzahl von Arbeiten mit den verschiedensten Zielrichtungen (vgl. z. B. [12]), wobei die

diskutierten Wirkungen überwiegend auf die Beeinflussung der metallischen Komponente durch einen veränderten Phasenbestand bzw. durch Verdrängung von Legierungskomponenten aus entsprechenden Mischkristallen (z. B. Re im System Pt-Re-Cr) zurückgeführt werden. Andererseits besitzt chromiumhaltiges Aluminiumoxid selbst eine merkliche Aromatisierungswirkung, so daß eine Beeinflussung durch Modifizierung des Trägers nicht ausgeschlossen ist. Wir hielten es daher für erforderlich, die IR-spektroskopischen Untersuchungen auf calciniertes chromiummodifiziertes γ -Al₂O₃ auszudehnen. Die Abb. 1 und 4 demonstrieren sowohl ein unter dem des γ -Al₂O₃ liegendes Brønsted- sowie ein äußerst geringes Lewis-Aciditätsniveau, was im Hinblick auf die bei Pt- und Re-Modifizierung erhaltenen Ergebnisse zunächst verwunderlich war, da das Chromium bei der Katalysatorpräparation mit der Oxidationsstufe +6 aufgetränkt und durch den anschließenden Calcinationsprozeß in dieser Hinsicht nicht verändert wird. Es ist aber auch bekannt, daß selbst Spuren reduzierend wirkender Stoffe sowohl im Inertgas als auch in der „Calcinationsluft“ einen Übergang des Chromiums in die Oxidationsstufen +3 oder +2 verursachen. Das bedeutet, daß Chromium in der Oxidationsstufe +6 auch nach der festen Fixierung am γ -Al₂O₃ ein starkes Oxidationsmittel bleibt. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Adsorption von Ammoniak ein Redoxprozeß einsetzt, in dessen Folge sich die Oxidationsstufe des Chromiums erniedrigt, wofür auch der Farbwechsel der Preßlinge von Gelb nach blaß Blaugrau spricht. Eine Behandlung in reinem Sauerstoff bei 500 °C im Strömungssystem ergab erneut einen Farbumschlag nach Gelb, die Probe verhielt sich in einem neuen Zyklus der NH₃-Adsorption analog zum bereits beobachteten Erscheinungsbild. Letztlich wurden bei der IR-spektroskopischen Untersuchung von mit Wasserstoff behandeltem chromiumhaltigen Aluminiumoxid im Vergleich zu den calcinierten Proben völlig identische Spektren erhalten, die nur auf ein geringes Aciditätsniveau hindeuten.

4. Diskussion

Das Verhalten der untersuchten Proben bezüglich der Adsorption und Desorption von Ammoniak ist in Abb. 1 zusammengefaßt. Die Halogenmodifizierung von γ -Al₂O₃ führt zur Verstärkung der Lewis-aciden Eigenschaften derartiger Modellkatalysatoren.

Hohe Oxidationsstufen von Katalysatormetallen, wie im Beispiel von calcinierten Rhenium- und Platinkatalysatoren, fördern in hohem Maße die Lewis-Acidität durch entweder eine auf das große Ionenpotential der Metallkomponenten zurückzuführende indirekte elektronenziehende Wirkung auf unvollständig koordinierte Al³⁺-Ionen an der γ -Al₂O₃-Oberfläche (analog zum Einfluß von Halogenmodifizierung) oder durch die eigenständige Wirkung als Lewis-Säure in Oberflächenstrukturen. Die bei den reduzierten Modellkatalysatoren gegenüber γ -Al₂O₃ verminderte Lewis-Acidität kann beim Vorhandensein metallischer Spezies (reduzierte rhenium- und platinhaltige Katalysatoren) mit einem partiellen Elektronentransfer vom Katalysatormetall zum aciden Zentrum erklärt werden, da es auch aus der Sicht der Veränderung der katalytischen Metallfunktion dafür Hinweise gibt [13]. Die reduzierten chromiumhaltigen

Katalysatoren enthalten Chromium in den Oxidationsstufen +3 bzw. +2 und desaktivieren damit die aciden Funktionen des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die Brønsted-acide Wirkung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird durch Rhenium in hohen Oxidationszuständen verstärkt; dagegen erweisen sich Pt/Cl/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben als sehr wenig Brønsted-acid. Dies ist vermutlich auf den Verbrauch von OH-Gruppen des Trägers durch Ligandenaustauschprozesse bei der Fixierung der Pt-Spezies während der Präparation zurückzuführen.

Bei der gemeinsamen Modifizierung mit Chlorid und Metallen in hohen Oxidationsstufen (Pt, Re) dominiert die bereits beschriebene, das Lewis-acide Verhalten fördernde Wirkung der Metallkomponente. Obwohl die bei der Reduktion von Reformingkatalysatoren verbleibenden Restmengen hochoxidierter Katalysatormetalle bzw. die Anwesenheit von Halogenen zunächst eine hohe Lewis-Acidität des Trägers bedingen, wird durch die gleichzeitige Anwesenheit großer Mengen reduzierter Metallspezies die Acidität des Gesamtsystems nivelliert.

Für die in der industriellen Praxis eingesetzten Reformingkatalysatoren auf der Basis eines Multimetallkonzepts dürften die hier getroffenen grundsätzlichen Aussagen Gültigkeit behalten. Darüber hinaus ist allerdings mit zusätzlichen gegenseitigen Einflüssen der Katalysatorkomponenten zu rechnen.

5. Schrifttum

- [1] SHARMA, L. D., P. K. SINHAMAHAPATRA, H. R. SHARMA, R. P. MEHROTRA und G. BALAMALLIAH: J. Catal. **48** (1977) 404.
- [2] TANABE, K.: Solid Acid and Base Catalysts, in Catalysis – Science and Technology. Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag Bd. 2, 1982. S. 231–273.
- [3] ENGELS, S., J. HAUPT, V. HOPFE, H. LAUSCH und G. MARX: Z. anorg. allg. Chem. **562** (1988) 145.
- [4] PERI, J. B.: Infrared Spectroscopy in Catalytic Research, in Catalysis – Science and Technology. Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag Bd. 5, 1984. S. 171–220.
- [5] KISEL'EV, A. W., und W. I. LYGIN: IR-Spektren von Oberflächenverbindungen und adsorbierten Stoffen, Moskau: Verlag Mir, 1972.
- [6] LITTLE, L.: IR-Spektren adsorbierter Moleküle, Moskau: Verlag Mir, 1969.
- [7] TREIBMANN, D., und A. SIMON: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70** (1966) 562.
- [8] HOPFE, V., und G. MARX: Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena/Thür., Math.-Naturwiss. R. **25** (1976) 825.
- [9] Programmdokumentation zur Fouriertransformspektroskopie und optischen Modellierung, Technische Universität Karl-Marx-Stadt, Stand 1988.
- [10] ZHAVORONKOV, M. N., E. N. ROSOLOVSKAYA und K. K. TOPCHIEVA: Kinet. Katal. **12** (1971) 672.
- [11] ENGELS, S., H. LAUSCH und J. SCHULZE: Z. Chem. **24** (1984) 191.
- [12] ENGELS, S., H. LAUSCH, P. MAHLOW, K. ANDERS, R. FELDHAUS, H.-G. VIEWEG, B. PEPLINSKI, M. WILDE und P. KRAAK: Chem. Techn. (Leipzig) **37** (1985) 157.
- [13] HAUPT, J.: Dissertation A, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg 1985.

On the Physical Adsorption on Geometrically and Energetically Heterogeneous Solid Surfaces

By Z. Sokolowska¹

With 4 Figures

(Received 1st December 1987)

Abstract

The work deals with the problem of description of adsorption on energetically and geometrically heterogeneous surfaces. The geometric irregularities are characterized by the fractal dimension of a surface, whereas the energetic heterogeneities—by the site distribution functions. The interrelations between these heterogeneities are investigated by using computer experiments and the influence of surface fractality upon the energy distributions obtained from solutions of the integral adsorption equation is considered.

1. Introduction

In recently published papers AVNIR and co-workers [1–7] have shown that Mandelbrot's [8] non-Euclidean fractal geometry is a general way of treating quantitatively surface-geometric irregularities at the molecular level. According to this approach, the geometrically irregular surfaces are characterized by the number D , the so-called fractal dimension. The fractal dimension can take any value between 2 and 3: the value $D = 2$ characterizes flat surfaces with a perfect smoothness. In contrast, the limit $D = 3$ corresponds to a surface so irregular that it would be space-filling.

In the case of planar and energetically homogeneous surfaces, the adsorption equilibrium has been often described in terms of the classical BET model. The assumption of energetical homogeneity can be next removed [9, 10] by considering the total adsorption as a sum of local processes, each of which takes place on the sites of the same adsorption energy ϵ . The adsorption equation $\theta_A(p)$ is then given by:

$$\theta_A(p) = \int \chi(\epsilon) \theta_1(p, \epsilon) d\epsilon, \quad (1)$$

where p is the pressure, $\theta_1(p, \epsilon)$ is the local isotherm and $\chi(\epsilon)$ is the energy distribution function [9, 10]. Obviously, for θ_1 being given by the BET equation, the total adsorption isotherms computed from eq. (1) are still valid only for surfaces with $D = 2$.

The first attempt to develop an isotherm equation on surfaces characterized by a noninteger value of D was undertaken a year ago by FARMAT, GATINEAU, and VAN DAMME [11]. The equation obtained by these authors takes into account the existence of geometric irregularities, but instantaneously assumes that all adsorption sites have the same energy of adsorption. The last assumption, however, seems to be rather from reality.

¹ Dr. ZOFIA SOKOŁOWSKA, Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, 20074 Lublin, Krakowskie Przedmieście 39, Poland.

Indeed, one of the sources of energetic heterogeneity is the existence of pores of different shapes and dimensions. Unfortunately, because of infinite morphological variety of surface irregularities, it is hard to propose a single approach which would accurately describe a coupling between energetic and geometric heterogeneities. Thus, the only possible route to develop an adsorption isotherm for geometrically and energetically heterogeneous surfaces seems to be a semi-statistical treatment, according to which both these heterogeneities are treated independently and this problem will be discussed in the present work.

2. The Concept of Fractal Dimension

The fractal dimension D of a surface is defined as [1, 8]

$$D = \lim_{r \rightarrow 0} [\ln N(r) / \ln r], \quad (2)$$

where r is the length of an isotropic yardstick molecule and $N(r)$ is the number of yardstick molecules with their centres on the surface, requested for paving completely the surface.

The methods developed [1-7] for determining D from experimental data are based on the evaluation of monolayer coverage N_m with different "homologous" [1] adsorbates, or upon measurements of N_m for different sizes R of adsorbent particles. On the surface of fractal dimension D , the number of molecules having cross-section area σ , necessary to reach monolayer coverage is proportional to $\sigma^{-D/2}$ [1-5]:

$$N_m \sim \sigma^{-D/2}. \quad (3)$$

Similarly, the dependence of N_m upon the size of the adsorbent particles expresses the relation [1, 5, 6]:

$$N_m \sim R^{D-3}. \quad (4)$$

If the surface is a fractal, then log/log plot of eq. (3) [or eq. (4)] gives a straight line and D is obtained from the slope. Unfortunately, the value of D determined from eqs. (3) and (4) does not correspond exactly to the mathematical definition [eq. (2)] of the fractal dimension. Firstly, the molecules have finite (non-zero) size. Secondly, the centres of adsorbed molecules cannot be located exactly on the surface of the solid Σ , but at some distances from it. Consequently, we are not able to measure the fractal dimension of Σ , but rather the dimension of an auxiliary, ill-defined surface, lying at some distance from Σ . Next, the molecules coming from the gas phase may not be able to reach all the vacant spaces: if the path involved passes through a neck of linear extension smaller than the dimension of admolecules, then the measured N_m will be smaller than the value which would have been obtained with molecules able to cross the neck. Moreover the mathematical definition of fractal surfaces requires that the geometric irregularities are characteristically self-similar upon variations of resolution power [8]. Most real solid surfaces, however, are not expected to be fractal at all length

scales [1–7]. Thus one has to consider an inner (σ_{\min}) and an outer (σ_{\max}) cutoff fixing the boundaries: $\sigma_{\min} < \sigma < \sigma_{\max}$ of the fractal regime in which eqs. (3) and (4) hold [8].

In recently published paper VAN DAMME et al. [12] simulated the adsorption of molecules of different shapes on fractal lines. The term “simulations” is not a quite appropriate here and abbreviates numerical experiments during which the centres of molecules have been located on a selected irregular curve, taking into account only the geometrical constraints and neglecting energetic aspects of the process. The algorithm used by VAN DAMME et al. [12] consisted of the following steps. First, they generated deterministic [8] fractal curves Σ . Secondly, they “adsorbed” molecules considering three different possibilities: (a) the molecules were able to penetrate each other and their centres were located on Σ , (b) the molecular centres were still located on Σ , but the molecules were no longer able to penetrate each other, and (c) the hard adsorbed molecules were not able to cross the curve Σ and were located on the surface Σ' , at distances of the closest approach to Σ . Only the latter situation can be considered as close to reality in physical adsorption. The calculations performed by VAN DAMME et al. [12] for spherical adsorbed molecules indicated, that for $D < 1.5$ the dimensions of Σ and Σ' were very similar, however for $D > 1.5$ the differences between the dimensions of both these curves increased rapidly. Of course, the results outlined above were obtained considering the simplest case of adsorption on a curve. The natural extension [8] of these is that, in the case of fractal surface created by translation of the fractal curve, the dimension of the surface is equal to the dimension of the curve plus unity.

At low temperatures, the first hull of adsorbed molecules is located rather on the surface Σ_m passing through the minima of the molecule-surface potential, than on Σ' . The shape of Σ_m depends not only upon the geometry of Σ , but also on the kind and distribution of energetic centres located on Σ . In order to investigate the fractal dimension of Σ_m we have performed calculations similar to those carried out by VAN DAMME et al. [12]. The adsorbing curve generated in our experiments was composed of circles (“sites”) of unit diameter, ($\sigma_{ss} = 1$), representing atoms of an adsorbent. The centre of the i -th circle was placed randomly at the unit distance from the centre of the circle ($i - 1$), with the constraint that no circles do overlap. Each of created sites interacts with a probe gaseous molecule of diameter σ_{gs} via the Lennard-Jones potential

$$u(r) = \varepsilon[(\sigma_{gs}/r)^{12} - (\sigma_{gs}/r)^6], \quad (5)$$

where $\sigma_{gs} = (\sigma_{sv} + \sigma_{gg})/2$, and ε is the potential depth. The “geometric” curve Σ can be identified with the line passing through the centres of all adsorbing sites, whereas the curve Σ_m has been evaluated numerically summing up the interactions of a probe molecule, having the diameter from the range $[\sigma_{ss}/2, 2\sigma_{ss}]$, with all energetic centres of Σ . The centres of probe molecules were next located on both these curves. The rule of the game was that each molecule was in contact with its neighbours. Taking into account the results obtained by VAN DAMME et al., our calculations have been limited to the range of fractality $D_x < 1.5$.

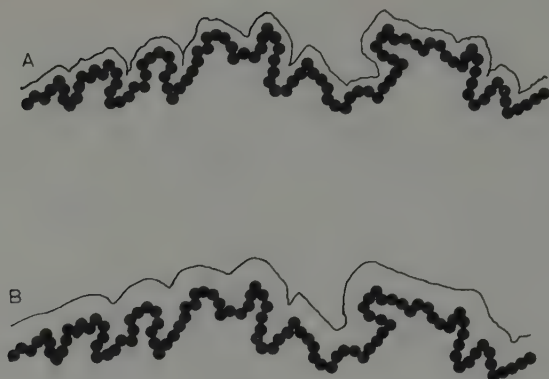


Fig. 1. Illustration of the method used to measure the fractal dimension of a curve. The black circles represent the generated adsorption sites and the line denotes the surface Σ_m , evaluated for $\sigma_{gg} = 0.8 \sigma_{ss}$ (the part A) and for $\sigma_{gg} = 1.6 \sigma_{ss}$ (the part B)

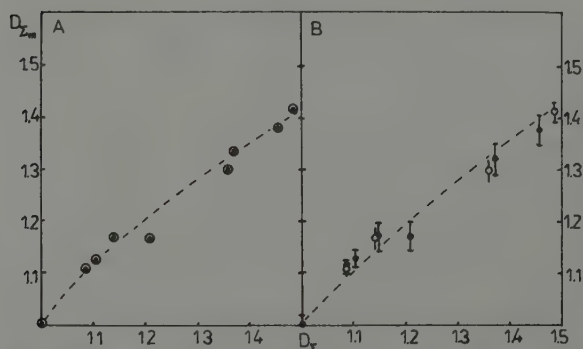


Fig. 2. Fractal exponent D_{Σ_m} versus the fractal exponent D_{Σ} . The part A was evaluated assuming that all adsorbing sites are energetically equivalent, whereas the part B was obtained for energetically heterogeneous surfaces. The black circles and bars denote the results computed for random topography of adsorbing sites and the white circles and bars were obtained assuming patchwise model of energetic heterogeneity

Our studies were performed in two steps. In the first one, corresponding to the case of energetically homogeneous curve, we assumed that the parameter ε was the same for all adsorbing sites. In Fig. 1 we have displayed a typical example of the curves generated in in our experiments, whereas Fig. 2a shows a comparison of the fractal dimensions D_{Σ} and D_{Σ_m} of both curves Σ and Σ_m . The main conclusions from these calculations are the following ones. For slightly irregular curves, the dimension D_{Σ_m} is somewhat higher than the dimension of the geometric curve Σ . The situation is otherwise for more wiggly

curves. In this case the summation of the Lennard-Jones interactions produces "smoother" curves Σ_m than their geometrical precursors, but, generally, the differences between the fractal dimensions of Σ and Σ_m are not too big.

The second series of our numerical experiments was performed allowing for the occurrence of different energetic centres on Σ . Obviously, the number of different situations possible to arise is extremely large. Not only both parameters of the potential (5) can vary from site to site but also the ways in which different sites can be distributed along the investigated curve may be quite different. In our calculations we have assumed that only the parameter ε distinguishes different sites and that the number of site groups K is not greater than 5. The energies ε_i of the i -th kind of sites were taken from the range $[0.5\varepsilon^*, 2\varepsilon^*]$, where ε^* is an arbitrary unit of energy, and the number of the sites i was assumed to be independent of ε_i and equal to M/K , where M ($M = 120$) was the total number of generated sites.

The investigations of adsorbent heterogeneity [9, 10] have frequently made use of the patch model, according to which the sites of equal energy are grouped into patches. An alternative model, the so-called random topographic model assumes that different sites are distributed quite randomly over the whole surface. Both these models have been used in our numerical experiments. The summary of the obtained results gives Fig. 2b. Similarly as in Fig. 2a, we have displayed here the correlations between the dimensions D_Σ and D_{Σ_m} . It is seen that the assumption of random topography causes an increasing of the evaluated D_{Σ_m} values. In contrast, the values of D_{Σ_m} computed for patchwise model are nearly identical with those evaluated for "homogeneous curves"—cf. Fig. 2a.

Of course, the investigations performed by us are far from complexity. First of all, our results cover only the region of fractal dimensions $D_\Sigma < 1.5$. Secondly, because of statistical character of our numerical experiments, it is hard to answer the question whether the results obtained can be applied to all fractal surfaces. The answer of this question is probably no and there can exist surfaces for which the influence of the energetic heterogeneity on their fractal dimension is different from that described above.

3. Multilayer Adsorption on Fractal surfaces

According to the mechanism of adsorption postulate by the BET theory, the i -th layer is built up on the completely filled sites lying beneath. In the case flat, or nearly flat surfaces, the second and higher adsorbed layers run parallelly to first one. This is no longer true for fractal surfaces. The subsequent layers are progressively smoothened, due to screening of geometric irregularities of a "pure" adsorbent surface by subsequent hulls of adsorbate. As FRIPIAT and co-workers have shown [11], the number of available adsorption centres for molecules in the layer i ($i \geq 2$) can be approximated by $N_m i^{2-D}$. Sticking to the fundamental energetic assumptions of the BET theory and considering only the geometric modifications brought about by the fractal character of the surface the following equation for multilayer adsorption on geometrically irregular surfaces

was derived [11]

$$\theta_1^D = N/N_m = \frac{cf(x)}{1 + cg(x)}, \quad (6)$$

where $f(x) = \sum_{i=1}^n i^{2-D} \sum_{j=i}^n x^j$ and $g(x) = \sum_{i=1}^n x^i$. In the above N is the number of adsorbed molecules, x denotes the relative pressure, n is the number of adsorbed layers and the constant c is connected with the energy of adsorption ε and the latent heat of adsorbate ε_c by the relationship $c = \exp [-(\varepsilon - \varepsilon_c)/RT]$. It can be easily checked that eq. (5) turns into the classical BET equation for $D = 2$.

The energy distribution function entering eq. (1) characterizes the total energetic heterogeneity of an adsorbent, and no information about topography of energetic centres is possible to substart from a knowledge of $\chi(\varepsilon)$. Similarly, the fractal dimension [1-7] is a global characteristic, i.e. does not refer to any single point's neighbourhood. Obviously, in the case of patchwise topography, it is possible to think a model in which each patch is characterized by its own fractal dimension, but these patches would have rather macroscopic dimensions. For the last reason such a model is unrealistic. In the case of random topography, however, there exists no possibility to define the fractal dimension for a given kind of energetic centres at all. Consequently, the only possible route to generalize eq. (6) to the case of energetically heterogeneous surfaces seems to

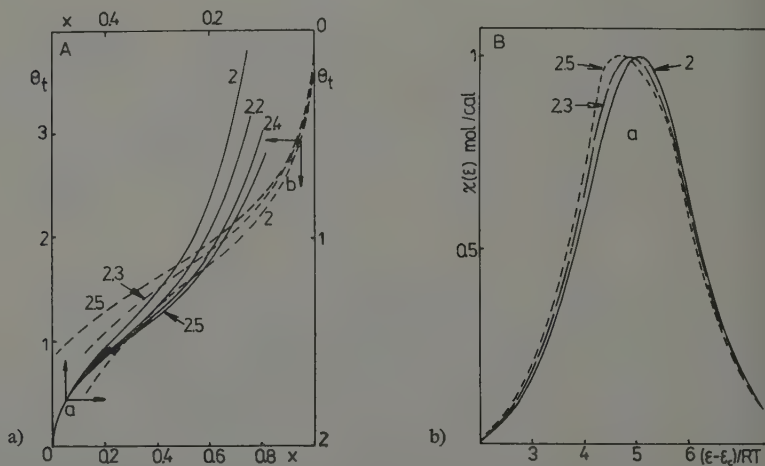


Fig. 3. Influence of the fractal dimension on the total adsorption isotherm (the part A) and a comparison of the input gaussian distribution (the dashed line) with the results of the solution of the integral adsorption equation with the BET local isotherm (the solid lines—the part B). The calculations were performed for: (a)— $s/R = 400$ K, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_c)/RT = 5$ and (b)— $s/R = 500$ K and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_c)/RT = 7.5$. The numbers on the figure denote the fractal dimensions

the approximation

$$\theta_i(x) = \int de \chi(e) \theta_i^D(x, e). \quad (7)$$

According to the last equation, the fractal dimension D is independent of energetic heterogeneity of the surface. This assumption is, at least partially supported by the results of previous section.

For higher values of x , $\theta_i(x)$ on a fractal surface will be always smaller than on an Euclidean surface. This point is illustrated in Fig. 3a, where we have displayed the total adsorption isotherms computed by integration of eq. (7) with the gaussian distribution

$$\chi(e) = [1/\pi(2\pi)^{1/2}] \exp(-(e - e_0)^2/2s^2). \quad (8)$$

All parameters used in our calculations are listed in the figure caption.

A more interesting question is how the value of D influences the solutions (with respect to $\chi(e)$) of eq. (7). In order to answer this question we have performed calculations based upon the following scheme. In the first step we integrate eq. (7) with the local isotherm (6) and with the energy distribution (8), producing the total adsorption isotherm. Any observer who would not be aware of the fractal character of the surface would determine the function $\chi(e)$ by solving the integral equation (1) with the BET local isotherm. Thus, in the second step we have used the generated data and have solved eq. (1) by using method similar to that outlined in refs. [13, 14]. The results of these calculations are presented in Fig. 3b. The main feature observed here is that the energy distribution functions obtained assuming the local BET model are shifted towards lower energies of adsorption in comparison with the input distributions. For-

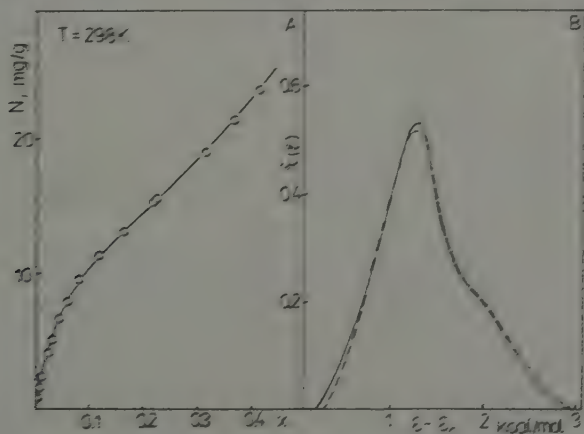


Fig. 4. Adsorption isotherm of water vapour on Na-saturated Pithian illite (the part A) and a comparison of the energy distributions $\chi(e) = RT\chi(e)$ computed for the BET (the solid line) and for FRIPIAT, GATINEAU, VAN DAMME [eq. (6), the dashed line] local adsorption isotherm. The calculations were carried out assuming that $e_c = 10400 \text{ cal/mol}$ and $N_m = 12.3 \text{ mg/g}$ [15]

tunately, this effect, although increasing with an increase of the fractal dimension D , is not too big.

Finally, we have applied eq. (7) to analysis of experimental data [15] of water vapour adsorption on Na-saturated Fithian illite at $T = 298$ K. the fractal dimension of which is equal to 2.21. Fig. 4 presents the adsorption isotherm and the distribution functions $\chi(\epsilon)$ obtained assuming the BET equation, as well as eq. (6) for the local adsorption. All numerical calculations have been carried out allowing for the formation of an infinite number of adsorption layers. Because of low fractality of the considered adsorbent, the differences between the distribution functions evaluated for both models of the local adsorption are small.

The analysis presented in this work generalises the particular cases previously considered and draws attention to a wide range of problems which can be discussed within its framework. In particular, it would be interesting to perform similar calculations for nonspherical molecules and to extend our calculations to the case of surfaces with higher fractal dimensions.

Acknowledgment

This work has supported by CPBP under the Grant No. 05.03.

References

- [1] PFEIFER, P., and D. AVNIR: *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3558.
- [2] AVNIR, D., and P. PFEIFER: *Nouv. J. Chem.* **7** (1983) 71.
- [3] AVNIR, D., D. FARIN and P. PFEIFER: *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3566.
- [4] AVNIR, D., D. FARIN and P. PFEIFER: *Nature* **308** (1984) 261.
- [5] PFEIFER, P., D. AVNIR and D. FARIN: *J. Stat. Phys.* **36** (1984) 669.
- [6] AVNIR, D., D. FARIN and P. PFEIFER: *J. Coll. Interface Sci.* **103** (1985) 112.
- [7] PFEIFER, P., D. AVNIR and D. FARIN: *Surface Sci.* **126** (1983) 569.
- [8] MANDELBROT, B. B.: *Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco 1982.
- [9] JARONIEC, J.: *Adv. Coll. Interface Sci.* **18** (1983) 149.
- [10] JARONIEC, M., and P. BRÄUER: *Surface Sci. Reports* **6** (1986) 65.
- [11] FRIPIAT, J. J., L. GATINEAU and H. VAN DAMME: *Langmuir* **2** (1986) 562.
- [12] VAN DAMME, H., P. LEVITZ, F. BERGAYA, J. F. ALCOVER, L. GATINEAU and J. J. FRIPIAT: *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 616.
- [13] HOUSE, A. W., M. JARONIEC, P. BRÄUER and P. FINK: *Thin Solid Films* **85** (1981) 77.
- [14] HOUSE, A. W., M. JARONIEC, P. BRÄUER and P. FINK: *Thin Solid Films* **87** (1982) 323.
- [15] SOKOŁOWSKA, Z., A. PATRYKIEJEV and S. SOKOŁOWSKI: *Pol. J. Soil Sci.*, in press.

Sektion Chemie der Bergakademie Freiberg

Raman- und Infrarotspektroskopische Untersuchungen an konzentrierten Aluminiumsalzlösungen

I. Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung des Hexaquaaluminium(III)-komplexions

Von W. Rudolph und S. Schönherr¹

Mit 9 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 4. Mai 1988)

Abstract

The vibrational analysis of the $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -complex on the basis of O_h -symmetry (with the H_2O molecules as point masses) was compared with Raman and IR investigations of aluminium salt solutions. The supposed symmetry was confirmed. In the spectra of aqueous aluminium chloride solutions three Raman active vibrations — $\nu_1(a_{1g})$ at 525 cm^{-1} , $\nu_2(e_g)$ at 438 cm^{-1} and $\nu_3(f_{2g})$ at 332 cm^{-1} — and one IR-active vibration — $\nu_4(f_{1g})$ at 596 cm^{-1} — were observed. No formation of chloro complexes was found in aluminium chloride solution over a broad range of concentration.

1. Einleitung

Aluminium(III)-Ionen sind in wäßriger Lösung wegen ihrer hohen Ladungsdichte stark hydratisiert. Schon BRÖNSTED und VOLOVARTZ [1] nahmen die Bildung von $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen an. Die $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{3-}$ -Ionen wurden später durch ^{17}O -Kernresonanzuntersuchungen nachgewiesen [2, 3] und es wurde festgestellt, daß sie sowohl thermodynamisch stabil als auch kinetisch inert sind. FIAT und CONNICK [3] bestimmten die Geschwindigkeitskonstante für den Austausch eines Wassermoleküls aus der ersten Hydratsphäre des $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{3-}$ -Komplexes zu $k_1 = 0,133\text{ s}^{-1}$ für 25°C ($\Delta H = 113\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 117\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Spätere Protonenresonanzuntersuchungen [4–7] an Lösungen von Aluminiumchlorid, -perchlorat und -nitrat bei -50°C bestätigten die Koordination von sechs Wassermolekülen am Aluminiumkation.

Im kristallinen $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird das Al^{3+} -Ion regulär oktaedrisch von sechs Wassermolekülen umgeben. Der Al–O-Abstand beträgt 188 pm [8, 9]. Eine erste unvollständige raman-spektroskopische Charakterisierung des $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{3-}$ -Komplexes in Lösung erfolgte durch DA SILVEIRA et al. [10, 11]. Raman(115 K)- und IR-Reflexionsspektren (Raumtemperatur) von einkristallinem $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ wurden von ADAMS und HILLS [12] aufgenommen. Alle für die Elementarzelle erwarteten raman-aktiven Schwingungen wurden beobachtet. Die Zuordnung für $\nu_2(\text{AlO}_6)$ wird als $\nu_2 = 524\text{ cm}^{-1}$ oder $\nu_1 = 701\text{ cm}^{-1}$ diskutiert. Der IR-spektroskopische Befund war hingegen unvollständig, die Zuordnung der IR-erlaubten Schwingung $\nu_3(\text{AlO}_6) = 670\text{ cm}^{-1}$ blieb unsicher.

¹ Prof. Dr. habil. Siegfried SCHÖNHERR und Dr. WOLFRAM RUDOLPH, (z. Z. im VEB Sächsisches Schmelzwerk Dresden, Hermann-Buchow-Straße 49, Dresden, DDR-8010) Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie, Leipziger Straße, Freiberg, DDR-9210.

Im Rahmen der Charakterisierung neutraler und basischer Aluminiumsalze [13] untersuchten wir wäßrige AlCl_3 -Lösungen über einen großen Konzentrationsbereich. Neben der umfassenden schwingungsspektroskopischen Charakterisierung des Hexaquoaluminium(III)-Komplexes interessierte vor allem die Frage, ob in wäßrigen AlCl_3 -Lösungen die in der Literatur diskutierte Chlorokomplexbildung stattfindet. Außerdem ist in den Lösungen die Bildung kondensierter basischer Aluminiumkationen möglich.

2. Untersuchungsmethoden¹

Die Ramanspektren wurden mit einem Doppelmonochromator GDM 1000 und photoelektrischer Registrierung (SEV M 12 FQC 52 mit S 20 Charakteristik, Kompensationschreiber K 201 bei dc-Verstärkung) aufgenommen (alle Geräte vom VEB Carl Zeiß Jena). Die Anregung erfolgte mit der 488-nm-Linie eines Argon-Ionen-Lasers ILA 120 (VEB Carl Zeiß Jena), die Leistung an der Probe betrug bis zu 1500 mW. Bei Depolarisationsgradmessungen blieb die Polarisationsrichtung des Laserstrahls unverändert; die $I \sim 45\tilde{\chi}'^2 + 4\gamma'^2$ und $I_{\perp} \sim 3\gamma'^2$ -Spektren wurden durch Drehen eines hinter der Probe befindlichen Analysators erhalten. Ein vor dem Eintrittsspalt befindlicher Quarzkeil eliminierte den Einfluß der Apparatpolarisation.

Für unsere Meßanordnung erhielten wir den Polarisationsgrad definitionsgemäß

$$\varrho = I_{\perp}/I_{\parallel} = \frac{3\gamma'^2}{45\tilde{\chi}'^2 + 4\gamma'^2}. \quad (1)$$

Zur Eichung des Monochromators dienten Laser-Plasmalinien mit bekannten Wellenlängen [15]. Die Genauigkeit der Absolutwerte der gemessenen Ramanwellenzahlen ist für Banden mit hinreichend kleiner Halbwertsbreite besser als $1,0 \text{ cm}^{-1}$. Alle Messungen beziehen sich auf Zimmertemperatur ($22 \pm 1^\circ \text{C}$).

Einige Ramanspektren wurden digital mit Hilfe eines on-line an einen Rechner KSR 4100 gekoppelten Spektrometers registriert. Dabei wurden die mit dem SEV aufgenommenen Signale nach der Technik der Photonen-zählung mit einem Impulsverstärker-Analysator VAV-100 (VEB Meßelektronik Dresden) verstärkt, geformt und diskriminiert. Diese Impulse werden mit einem 10-MHz-Zähler S 2201 (VEB Funkwerk Erfurt) gezählt. Das Spektrometer mit der Registrierelektronik ist on-line an den Kleinststeuerrechner KSR 4100 angekoppelt. Für die Digitalisierung der Wellenzahlen ist ein Winkelmeßsystem WMS 10^6 pV (VEB Carl Zeiß Jena) starr mit der Antriebswelle des Monochromators verbunden. Den Wellenzahlvorschub gewährleistet ein Schrittmotor (inkrementaler Positionssteller IPS mit Ansteuerelektronik; VEB Carl Zeiß Jena).

Die Registrierung der Ramanspektren erfolgte durch positionierende Meßweise, d. h., die Wellenzahl wird gesteuert und danach erfolgt die Photonen-zählung im definierten Zeitintervall (Ausschaltung von Verzeichnungsfehlern des optischen Systems) [16].

¹ Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. E. STEGER, Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, für die Möglichkeit der Aufnahme der digitalregistrierten Ramanspektren.

Abwechselnd wird jeweils ein Punkt des I_{\perp} - und I_{\parallel} -Spektrums durch eine rechnerkontrollierte 90°-Drehung des Analysators im Strahlengang der Abbildungsoptik mittels Elektromagneten gemessen. Programmtechnisch wurde der Meßzyklus so gestaltet, daß an einer Wellenzahlposition beide Teilspektren N-mal akkumuliert wurden.

Während der Akkumulation wurden die Daten für die spektrale Empfindlichkeit des optischen Systems, einschließlich des SEV, korrigiert [17]. Mit dem Programmsystem „Raman-Spekman-Akku“ [17] sind neben dem Akkumulationsunterprogramm noch weitere Unterprogramme vorhanden, die die Weiterverarbeitung der digital gespeicherten I_{\parallel} und I_{\perp} -Spektren gestatten:

1. Untergrundkorrektur (linear),
2. Spektrensubtraktion,
3. Gewinnung des isotropen und anisotropen Spektrums
($I_x = I_{\parallel} - 4/3 I_{\perp}$ bzw. $I_y = 4/3 I_{\perp}$),
4. Berechnung des Depolarisationsgrades über dem Bandenprofil (gegebenfalls nach einer Untergrundkorrektur),
5. Bandentrennung und Berechnung der Derivativspektren 2. Ordnung

Registrierbedingungen bei der Aufnahme der digitalisierten Teilspektren:

Laserwellenlänge 488 nm (Argon-Krypton-Ionenlaser ILM 120, VEB Carl Zeiß Jena); Laserleistung: 600 mW am Ort der Probe.

Impulsverstärker: Anstiegs- und Abfallzeit 0,07 s;

Totzeit 1 s; Verstärkung 40 dB,

Schrittweite 5 cm^{-1} bzw. 2 cm^{-1} ¹,

Akkumulationszahl 9,

Spektrale Spaltbreite $2 \dots 4 \text{ cm}^{-1}$ ¹.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in kapillarer Schichtdicke zwischen KRS-5-Scheiben mit dem Spektralphotometer Specord 75 IR im Wellenzahlbereich von $400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$.

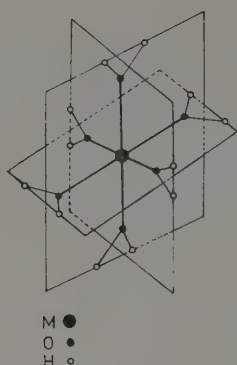
Es wurde tridestilliertes Wasser und D₂O (Isocommerz GmbH Leipzig) mit einer Reinheit von 99,7% verwendet.

Aluminiumchloridhexahydrat wurde durch Ausfällen mit Chlorwasserstoff gereinigt. Aus dem gereinigten Aluminiumchloridhexahydrat wurde eine Stammlösung hergestellt. Die Aluminiumbestimmung erfolgte komplexometrisch, die Chloridbestimmung potentiometrisch.

3. Schwingungsspektroskopische Betrachtungen zum $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Komplexion in wäßriger Lösung

Das $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Komplexion besitzt T_h -Symmetrie (s. Abb. 1). Für den Komplex mit seinen 19 Atomen erwarten wir $3N - 6 = 51NS$ (Normalschwingungen). Die

¹ vom konkreten Meßproblem abhängig

Abb. 1. Die Struktur des Hexaquo-Komplexes der allgemeinen Formel $[M(OH_2)_6]^{n+}$

irreduzible Darstellung ergibt:

$$\Gamma_v = 3a_g + a_u + 3e_g + e_u + 5f_g + 8f_u. \quad (2)$$

Raman erlaubt sind die Schwingungen der Rassen a_g (totalpolarisiert), e_g und f_g (depolarisiert), IR-aktiv die der Rasse f_u ; die Schwingungen der Rassen a_g und e_g sind unbeobachtbar. Auf der Basis dieses Modells berechneten NAKAGAWA und SHIMANOUCI [18] die Normalkoordinaten des Aquo-Komplexes der allgemeinen Form $[M(OH_2)_6]^{n+}$. Nach diesem Modell sollten im Valenzschwingungsgebiet des koordinativ gebundenen Wassers drei OH-Schwingungen auftreten. Es gilt aber in guter Näherung, daß die Wassermoleküle nicht oder nur sehr schwach miteinander koppeln.

Gegen das starre Modell des Hexaquoaluminiumkomplexions spricht, daß zwischen dem Wasser in der primären Hydrathülle und demjenigen in der sekundären Hydrathülle ein schneller Protonenaustausch in wäßriger Lösung stattfindet [7]. Aus diesem Grund kann man die Schwingungen der Wassermoleküle getrennt von den AlO_6 -Gerüstschwingungen betrachten (H_2O -Moleküle werden als Punktmassen aufgefaßt). Die 51 NS des Hexaquoaluminium(III)-Ions lassen sich in $6 \cdot 3 = 18$ interne und in $6 \cdot 3 = 18$ externe Schwingungen der koordinativ gebundenen Wassermoleküle (Ligandenschwingungen) und 15 Komplexschwingungen des AlO_6 -Gerüsts unterteilen.

3.1. Die Schwingungen der Wassermoleküle (Ligandenschwingungen)

Ein Wassermolekül im Kristall oder Komplex besitzt unterhalb 1000 cm^{-1} sechs Schwingungen, welche sich von den Rotations- und Translationsfreiheitsgraden des isolierten Moleküls ableiten (s. Abb. 2).

Die schwingungsspektroskopische Charakterisierung der Wassermoleküle im Aquo-Komplex (Ligandenschwingungen) können wir uns am besten an einem einfachen 1:1-Komplex ($L_m-M^{n+}-OH_2$) vergegenwärtigen. In diesem Aquo-Komplex (z. B. $Cs_2[InCl_5(OH_2)]$) sind die korrespondierenden Schwingungen: $\nu\text{ M}-(OH_2)$; zwei

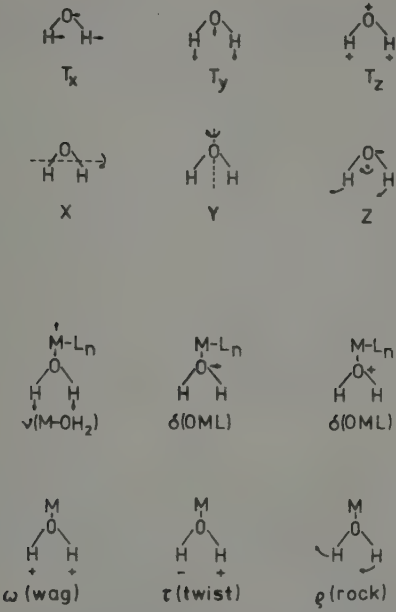


Abb. 2. Die externen Schwingungen des Wassers
obere Bildhälfte: als räumlich fixiertes Wasser im Kristall
untere Bildhälfte: an ein Kation koordinativ gebunden

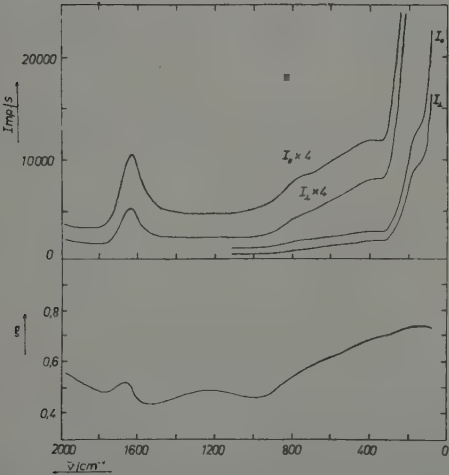


Abb. 3. Das Ramanspektrum ($I_{||}$ und I_{\perp} Polarisation) des flüssigen Wassers bei 22 °C im Wellenzahlbereich von 80 ... 2000 cm^{-1}

Tabelle 1. Die im Ramaneffekt gefundenen Bandenmaxima im Translations- und Librationsschwingungsgebiet des flüssigen Wassers und des schweren Wassers bei 22 °C sowie der Schwingungsisotopieeffekt der Banden $\bar{\nu}(\text{H}_2\text{O})/\bar{\nu}(\text{D}_2\text{O})_{\text{the r}} = 1,41_4$

Zuordnung	H ₂ O [cm ⁻¹]	D ₂ O [cm ⁻¹]	$\frac{\bar{\nu}(\text{H}_2\text{O})}{\bar{\nu}(\text{D}_2\text{O})}$
behinderte	50	—	—
Translation (δ, ν)	170	160	1,06
Libration	440	320	1,38
(ω, τ, ρ)	580	410	1,41
	780	560	1,39
Kombinations- schwingung (?)	1300	960	1,35

Deformationsschwingungen der O-M-L-Winkel (meist entartet) und drei behinderte Rotationen (sog. Librationen), die mit den Verrückungen der H-Atome verbunden sind (s. Abb. 2). Da im flüssigen Wasser, die H₂O-Moleküle durch starke H-Brücken verbunden sind, zeigen die Raman- und IR-Spektren im Bereich von 300 ... 1000 cm⁻¹ ebenfalls Schwingungsbanden, die der Librationen und unterhalb 200 cm⁻¹ die der Translationen (s. Abb. 3). In Tab. 1 sind die Ramanschwingungsfrequenzen im Librations- und Translationsschwingungsbereich des flüssigen Wassers und des schweren Wassers bei 22 °C zusammengestellt. In der IR-Absorption beobachtet man im Librationsschwingungsgebiet des flüssigen Wassers (s. Abb. 4) eine sehr breite, unstrukturierte Bande mit einem Bandenschwerpunkt bei 690 cm⁻¹ (D₂O: 580 cm⁻¹). (Die Translationen waren für uns im IR-Spektrum nicht beobachtbar, weil die Grenze des IR-Spektrometers bei ≥ 400 cm⁻¹ liegt.) Oberhalb 1000 cm⁻¹ zeigen die Wasser-

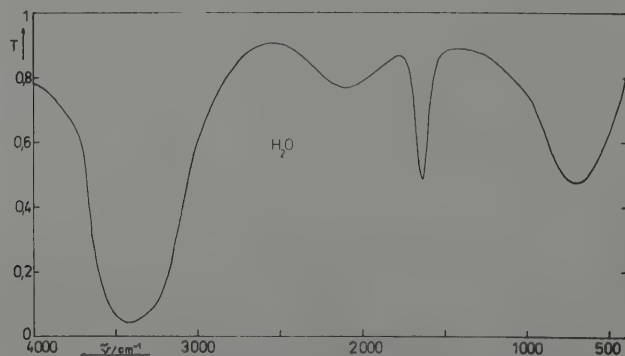


Abb. 4. IR-Spektrum des flüssigen Wassers im Wellenzahlbereich von 400 ... 4000 cm⁻¹ (KRS-5 Scheiben; kapillare Schichtdicke)

liganden die drei inneren Schwingungen des Wassers: $\nu_1(a_1)$ bzw. $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$; $\nu_2(a_1)$ bzw. $\delta(\text{H}_2\text{O})$ und $\nu_3(b_2)$ bzw. $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$. Zusammenfassende Darstellungen und Diskussionen über die Schwingungsspektren des flüssigen Wassers sind z. B. in [19–21] enthalten.

3.2. Die Schwingungsanalyse des AlO_6 -Gerüsts

Das AlO_6 -Gerüst besitzt O_h -Symmetrie. Für die 15 Normalschwingungen des AlO_6 -Gerüsts ergibt sich folgende Verteilung auf die Rassen: $\Gamma_v = a_{1g} + e_g + 2f_{1u} + f_{2g} + f_{1u}$. Die Schwingungen $\nu_1(a_{1g})$ (totalpolarisiert), $\nu_2(e_g)$ und $\nu_5(f_{2g})$ (beide depolarisiert) sind ramanerlaubt, die Schwingungen $\nu_3(f_{1u})$ und $\nu_4(f_{1u})$ sind IR-aktiv und $\nu_6(f_{2u})$ ist unbeobachtbar. Nach der dynamischen Gleichung für das Oktaedermolekül der allgemeinen Form XY_6 (vgl. NAKAMOTO [22]) folgt für die Frequenz der AlO_6 -Gerüstschwingungen (Komplexschwingungen): $\nu_1(a_{1g}) > \nu_2(e_g) > \nu_5(f_{2g})$; $\nu_3 > \nu_4$ (beide f_{1u}); $\nu_5(f_{2g}) \approx \sqrt{2} \nu_6(f_{2u})$. Die Reihenfolge von ν_3 relativ zu ν_1 und ν_2 hängt von den Werten der GF-Matrixelemente ab und darf größer oder kleiner ν_1 sein, muß aber größer ν_2 sein.

4. Schwingungsspektroskopische Resultate und deren Diskussion

4.1. Charakterisierung der AlO_6 -Gerüstschwingungen des $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ - bzw. $[\text{Al}(\text{OD}_2)_6]^{3+}$ -Komplexions in AlCl_3 -Lösungen

Im Gegensatz zum Hexaquoaluminium im kristallinen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist die Unterscheidung der AlO_6 -Gerüstschwingungen von denen der Wasserlibrationen und deren Zuordnung in wäßriger Lösung weniger problematisch. (Zur Diskussion der Schwingungsspektren der kristallinen Aquokomplexe vgl. ADAMS et al. [12, 23]). In Abb. 5 ist das Übersichtsramanspektrum (I_{\parallel} Polarisation) einer 2,85 M (3.04 m) AlCl_3 -Lösung dargestellt ($n_{\text{AlCl}_3}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 1/18,2$). Neben dem sehr breiten und intensiven Valenzschwingungsgebiet des Wassers um 3400 cm^{-1} und dessen Deformationsschwingung bei 1644 cm^{-1} sind unterhalb 1000 cm^{-1} im Librationsschwingungsgebiet bei 525 cm^{-1} , 438 cm^{-1} und 332 cm^{-1} drei Ramanbanden zu beobachten, die keine Entsprechung

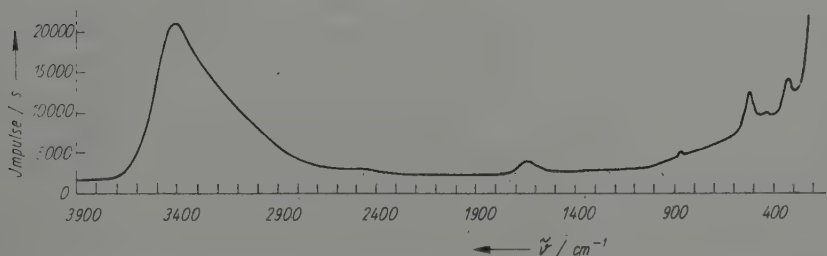


Abb. 5. Ramanspektrum (I_{\parallel}) in einer 2,85 molaren Aluminiumchloridlösung im Wellenzahlbereich von $200 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$

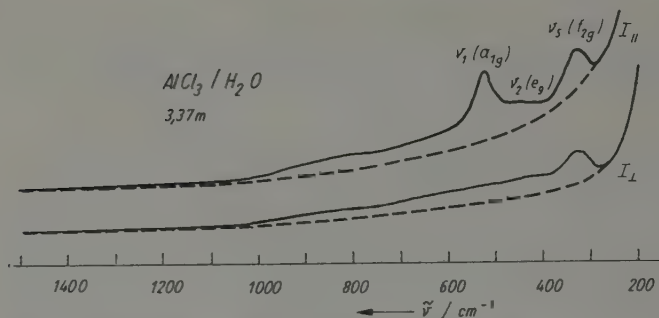


Abb. 6. Ramanspektrum ($I_{||}$ und I_{\perp} Polarisation) einer 3,14 M (3,37 m) AlCl_3 -Lösung im Wellenzahlbereich von 200 ... 1500 cm^{-1} ($\theta = 22^\circ$)

im Spektrum des flüssigen Wassers haben. Es handelt sich dabei um AlO_6 -Gerüstschwingungen des Hexaquoaluminium(III)-Komplexions.

In den AlCl_3 -Lösungen treten die AlO_6 -Gerüstschwingungen (Komplexschwingungsbanden) als mehr oder weniger intensive Banden im Ramaneffekt auf, die sich im Vergleich zu den breiten und relativ intensitätsschwachen Librationen durch geringere Halbwertsbreiten von etwa 20 ... 30 cm^{-1} auszeichnen. Bei unseren weiteren Diskussionen wollen wir uns auf das Gebiet der Librationsschwingungen und der AlO_6 -Gerüstschwingungen (Wellenzahlbereich unterhalb 1000 cm^{-1}) beschränken. Die inneren Wasserschwingungen und die Spezifik der wäßrigen Lösungen (Einfluß der Kationen und Anionen auf das Schwingungsspektrum des Wassers, Protolyse des $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$) werden Gegenstand einer weiteren Veröffentlichung sein.

Neben der Diskussion der wäßrigen AlCl_3 -Lösungen beziehen wir auch die raman-spektroskopischen Ergebnisse unserer $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallpulver-Untersuchungen mit ein.

Das Raman($I_{||}$ und I_{\perp} Polarisation)- und IR-Spektrum einer 3,14 M (3,37 m) AlCl_3 -Lösung in H_2O ($n_{\text{AlCl}_3}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 1/16,4$) ist in Abb. 6 bzw. 7 dargestellt. Die Schwingungsfrequenzen des AlO_6 -Gerüsts und ihr Polarisationszustand im Ramaneffekt sowie die entsprechende Zuordnung sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Außerdem sind die Ramanschwingungsfrequenzen des AlO_6 -Gerüsts einer 2,00 M (2,21 m) AlCl_3 -Lösung in D_2O und der resultierende Schwingungsisotopieeffekt der Ramanbanden mit in Tab. 2 enthalten.

Im Vergleich zu unserem raman-spektroskopischen Befund sind die älteren Ergebnisse von DA SILVEIRA et al. [10, 11] ungenauer und z. T. nur qualitativ (Angaben zum Polarisationsverhalten).

Der Isotopieeffekt der Komplexschwingungen berechnet sich wie folgt: $\tilde{\nu}(\text{H}_2\text{O})/\tilde{\nu}(\text{D}_2\text{O}) = \sqrt{20/18} = 1,054$.

Die Isotopieverschiebung von ν_1 , ν_2 und ν_5 zeigt allerdings Abweichungen vom theoretischen Wert, die aufgrund der getroffenen Vereinfachungen (H_2O bzw. D_2O als

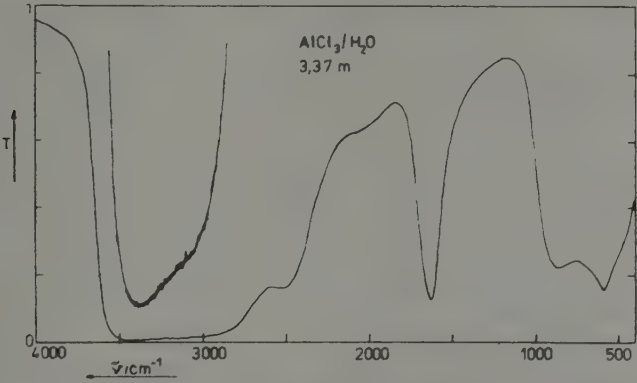


Abb. 7. IR-Spektrum einer 3,14 M (3,37 m) AlCl_3 -Lösung von $400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$ ($\theta = 22^\circ \text{C}$). (Kapillare Schichtdicke, KRS-5 Scheiben)

Tabelle 2. Die AlO_6 -Gerüstschwingungen (AlO_6 -Gerüst hat O_h -Symmetrie) des $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ - und $[\text{Al}(\text{OD}_2)_6]^{3+}$ -Ions in Lösung (als AlCl_3 in H_2O und D_2O)

Zn- ordnung	Ramaneffekt		IR-Absorption in H_2O (3,14 M)	
	in H_2O (3,14 M)	in D_2O (2,00 M)	$\frac{\tilde{\nu}(\text{H}_2\text{O})}{\tilde{\nu}(\text{D}_2\text{O})}$	
$\nu_1(a_{1g})$	$525 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (0,003) ^a	$504 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (0,002) ^a	1,042	IR-verboten
$\nu_2(e_g)$	$438 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (0,75) ^a	$420 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (0,75) ^a	1,040	IR-verboten
$\nu_3(f_{1u})$	Ra-ia.	Ra-ia.	—	$598 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_4(f_{1u})$	Ra-ia.	Ra-ia.	—	$(318 \text{ cm}^{-1})^b$
$\nu_5(f_{2g})$	$332 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (0,75) ^a	$308 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (0,75) ^a	1,087	IR-verboten
$\nu_6(f_{2u})$	ia.	ia.	—	ia.

Anmerkungen: ^a In Klammern wurden die Depolarisationsgrade der Ramanbanden angegeben.
^b Aufgrund der Grenze unseres IR-Spektrometers mit $\geq 400 \text{ cm}^{-1}$ konnte $\nu_4(f_{1u})$ nicht beobachtet werden. Der Wert in Klammern wurde von den IR-Reflexionsuntersuchungen am einkristallinen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ [12] übernommen

Punktmassen; Annahme vollständiger Schwingungsentkopplung) verständlich sind. (Die Schwingung $\nu_5(f_{2g})$ zeigt eine deutlich höhere Isotopieverschiebung, weil die Symmetriekoordinaten der Schwingung ν_5 mit denen der Librationen mischen.) Die Isotopieeffekte der ramanaktiven Schwingungen bestätigen die Zuordnung der Banden zum AlO_6 -Gerüst. Die Librationsschwingungen zeigen eine wesentlich größere Isotopieverschiebung, nämlich $\tilde{\nu}_{(\text{H})}/\tilde{\nu}_{(\text{D})} = \sqrt{2} = 1,414$.

Die Anzahl, das Intensitätsverhältnis und die Polarisation der Ramanbanden entspricht dem, was wir von der Gruppentheorie her für einen oktaedrischen Komplex erwarten (s. 3.2). Die Bande bei 525 cm^{-1} (in D_2O bei 504 cm^{-1}) ist stark polarisiert und wir ordnen sie deshalb $\nu_1(a_{1g})$ zu. Die Zuordnung der beiden depolarisierten Ramanbanden bei 438 cm^{-1} und 332 cm^{-1} (420 cm^{-1} bzw. 308 cm^{-1} in D_2O) erfolgt

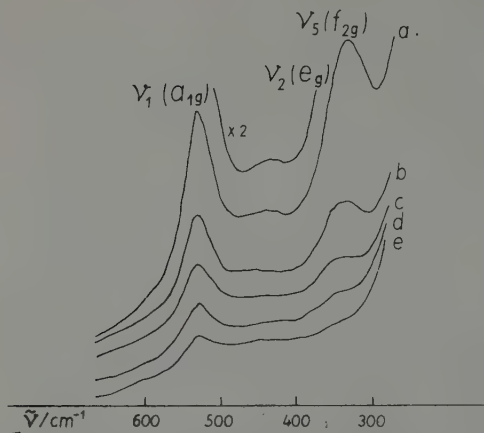


Abb. 8. Ramanspektrum ($I_{||}$ -Polarisation) wäßriger AlCl_3 -Lösungen (a: 3,14 M; b: 2,00 M; c: 1,50 M; d: 1,00 M; e: 0,50 M) im AlO_6 -Gerüstschwingungsgebiet ($280 \dots 650 \text{ cm}^{-1}$) $\vartheta = 22^\circ \text{C}$

nach der oben genannten dynamischen Gleichung und für die Zuordnung folgt $\nu_2(e_g)$ bzw. $\nu_5(f_{2g})$.

Das Intensitätsverhältnis der Ramanbanden in den konzentrierten AlCl_3 -Lösungen (3.14 M ... 2,00 M) $I(\nu_1) : I(\nu_2) : I(\nu_5)$ beträgt 100 : 10 : 95. In verdünnteren Lösungen wird die intensitätsschwache Bande $\nu_2(e_g)$ von der Librationsschwingung des Wassers bei 440 cm^{-1} überlagert. Die intensitätsstärkste Ramanbande des AlO_6 -Gerüsts $\nu_1(a_{1g})$ ist bis zu einer Konzentration von etwa 0,05 M noch beobachtbar (s. Abb. 8). Diese Bande ist der spektroskopische Beweis für das Vorliegen von oktaedrisch koordinierten Al^{3+} -Ionen in wäßriger Lösung. Wenn die Oktaedersymmetrie gestört wird, z. B. bei der Bildung von Mischsolvaten im System AlCl_3 — H_2O — DMSO , verschiebt sich $\nu_1(a_{1g})$ nach niedrigeren Wellenzahlen [14]. In den AlCl_3 -Lösungen läßt sich im Gegensatz zu älteren Arbeiten [24] schwingungsspektroskopisch keine Chlorokomplexbildung nachweisen.

Die IR-erlaubten Schwingungen müssen nach dem Alternativverbot bei anderen Wellenzahlen liegen als die ramanaktiven Schwingungen, was der Befund in Tab. 2 auch bestätigt. Die Frequenzlage von $\nu_3(f_{1u})$ relativ zu ν_1 und ν_2 (s. dynamische Gl. in 3.2) darf größer oder kleiner ν_1 sein, muß aber größer ν_2 sein. Weiterhin folgt aus der dynamischen Gleichung ν_3 größer als ν_4 . Im IR-Spektrum einer konzentrierten AlCl_3 -Lösung beobachteten wir nur eine IR-erlaubte Schwingungsbande bei $598 \text{ cm}^{-1} = \nu_3(f_{1u})$. Die zweite IR-erlaubte Schwingung liegt unterhalb 400 cm^{-1} , konnte aber aufgrund der Grenze unseres IR-Spektrometers mit $\geq 400 \text{ cm}^{-1}$ nicht beobachtet werden.

Aus den Resultaten von ADAMS und HILLS [12] für den Einkristall $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ müßte $\nu_4(f_{1u})$ in der wäßrigen Lösung bei etwa 318 cm^{-1} folgen.

Die inaktive Schwingung $\nu_6(f_{2u})$ berechnet sich nach der dynamischen Gleichung: $\nu_6(f_{2u}) = \nu_5(f_{2g})/\sqrt{2} = 235 \text{ cm}^{-1}$ (im $\text{AlCl}_3\text{-D}_2\text{O}$ -System liegt ν_6 bei 218 cm^{-1}).

Aus der beobachteten Wellenzahl für $\nu_1(a_{1g})$ des AlO_6 -Gerüsts im Ramaneffekt kann man die Kraftkonstante F_r nach folgender Beziehung ermitteln:

$$F_r = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 N^{-1} A_L \quad (3)$$

(entnommen aus [25], wobei c die Lichtgeschwindigkeit, $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl der Schwingung, N die Loschmidtsche Zahl und A_L die Molmasse des Liganden ist).

Vereinfacht wurde angenommen, daß die Symmetriekoordinate der totalsymmetrischen Schwingung nicht mit denen anderer Schwingungen mischt und die Schwingung rein harmonisch ist. Die Valenzkraftkonstante ergibt sich für das $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ion zu $2,92 \text{ N/cm}$.

In konzentrierten wäßrigen MgCl_2 -Lösungen beobachteten wir im Ramaneffekt $\nu_1(a_{1g})$ des MgO_6 -Gerüsts bei 365 cm^{-1} ($\varrho = 0,004$). Nach obiger Formel berechnet sich die Valenzkraftkonstante des MgO_6 -Gerüsts zu $1,41 \text{ N/cm}$. Ein Vergleich der Valenzkraftkonstanten der Hexaquoionen des Al^{3+} und Mg^{2+} zeigt, daß die Bindung zwischen den Wasserliganden und dem Al^{3+} größer ist als zwischen Mg^{2+} und den Liganden im $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Komplex. Die Differenz der Valenzkraftkonstanten in den beiden Hexaquo komplexionen beruht auf dem Unterschied der Ladungsdichten von Al^{3+} und Mg^{2+} (die Ladungsdichte von Al^{3+} beträgt $86,5 \cdot 10^{10} \text{ Cm}^{-3}$ und vom Mg^{2+} $26,6 \cdot 10^{10} \text{ Cm}^{-3}$).

4.2. Die Librationen der koordinativ gebundenen Wassermoleküle im Komplexion und des Wassers in der Volumenphase

Neben den AlO_6 -Gerüstschwingungen beobachtet man unterhalb 1000 cm^{-1} die äußeren Schwingungen (Librationen) des Wassers. Im Ramaneffekt der wäßrigen Lösungen (s. Abb. 6) konnten wir breite, intensitätsschwache Banden um 1210 cm^{-1} , 870 cm^{-1} , 670 cm^{-1} und 540 cm^{-1} beobachten. Bei der Bande um 1210 cm^{-1} handelt es sich wahrscheinlich um eine Kombinationsschwingung, bei den Banden um 870 cm^{-1} , 670 cm^{-1} und 540 cm^{-1} handelt es sich um die Librationen des Wassers [twisting(τ)-, wagging(ω)- und rocking(ρ)-Schwingung] der koordinativ gebundenen Wassermoleküle und der Wassermoleküle in der Volumenphase bzw. des an die Cl^- -Ionen hydratisierten Wassers ($\text{Cl}^- \dots \text{HOH}$). Die Unterscheidung der Librationen in die zwei unterschiedlichen Sorten von Wassermolekülen ist aufgrund der großen Halbwertsbreite der intensitätsschwachen Banden nicht möglich. In der IR-Absorption ($3,37 \text{ m AlCl}_3$ -Lösung) beobachtet man die Libration des komplexgebundenen Wassers bei 890 cm^{-1} neben einer breiten Libration bei 550 cm^{-1} des Wassers in der Volumenphase bzw. des Hydratwassers der Cl^- -Ionen (s. Abb. 7).

4.3. Vergleich der AlO_6 -Gerüstschwingungen des $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ions im kristallinen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und in wäßriger Lösung

Beim Vergleich der AlO_6 -Schwingungen des $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Komplexions im festen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und in wäßriger AlCl_3 -Lösung muß man beachten, daß im Kristall

Tabelle 3. Korrelationsschema der AlO_6 -Gerüstschwingungen im kristallinen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

O_h	site-Symmetrie (S_6)	Kristallsymmetrie (D_{3d})
$\nu_1 a_{1g}$	A_g	$A_{1g} + A_{2g}$
$\nu_2 e_g$	E_g	$2E_g$
$\nu_3 f_{1u}$	$A_u + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$
$\nu_4 f_{1u}$	$A_u + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$
$\nu_5 f_{2g}$	$A_g + E_g$	$A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$
$\nu_6 f_{2u}$	$A_u + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$

Ramanaktiv sind die Schwingungen der Rassen A_{1g} und E_g , IR-erlaubt A_{2u} und E_u

Aufspaltungen der Schwingungen bedingt durch die site-Symmetrie und die Faktorgruppe auftreten. $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in hexagonaler Form mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Raumgruppe D_{3d}^6 bzw. $R\bar{6}C$) [8, 9]. Die lokale Symmetrie des AlO_6 -Gerüsts ist S_6 . Die beiden AlO_6 -Oktaeder koppeln in der Elementarzelle miteinander (Faktorgruppensymmetrie: D_{3d}). Das Korrelationsschema für die AlO_6 -Gerüstschwingungen im kristallinen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist in Tab. 3 wiedergegeben. Abb. 9 zeigt das Kristallpulverspektrum von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur. Die Schwingungszuordnung des AlO_6 -Gerüsts erfolgt mit Hilfe der Faktorgruppenanalyse von ADAMS und HILLS [12] und dem Vergleich unserer Ramanbefunde der wäßrigen AlCl_3 -Lösungen. Beim Vergleich unserer Kristallpulveraufnahme des $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit den Ramaneinkristall-Untersuchungen in [12] ist zu beachten, daß ADAMS und HILLS ihre Ramanspektren bei 115 K aufnahmen. Während die AlO_6 -Gerüstschwingungen nur wenig oder nicht temperaturabhängig sind, sind die H_2O -Schwingungen temperaturabhängig.

Die Schwingung $\nu_1(A_{1g})$ liegt im $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallpulver bei 524 cm^{-1} , $\nu_2(E_g)$ bei 437 cm^{-1} und ν_5 spaltet in eine Bande bei 309 cm^{-1} (E_g) auf und in eine Schulter, bei 296 cm^{-1} (A_{1g}). Die Schwingungsbanden bei 562 und 599 cm^{-1} , 699 cm^{-1} , 803 cm^{-1} und 819 cm^{-1} sind den Librationen der koordinativ gebundenen Wassermoleküle zuzuordnen (in steigender Wellenzahl: rock, wag, twist; Zuordnung nach [12]). Die

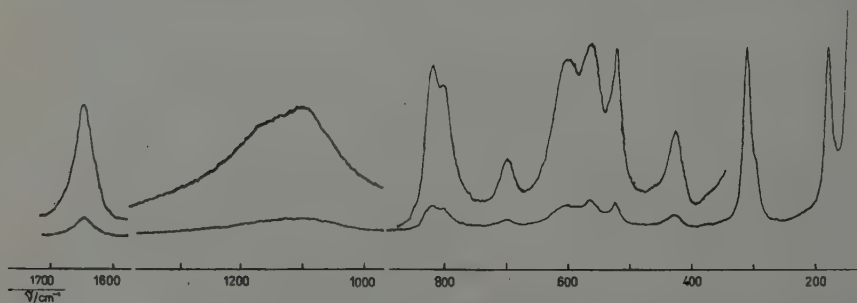


Abb. 9. Ramanspektrum des $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallpulvers im Wellenzahlbereich von $150 \dots 1750 \text{ cm}^{-1}$ ($\theta = 22^\circ \text{C}$)

Tabelle 4. Vergleich der AlO_6 -Gerüstschwingungen (Wellenzahlen in cm^{-1}) im $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallpulver ($\vartheta = 293 \text{ K}$), im Einkristall ($\vartheta = 115 \text{ K}$) und in wäßriger Lösung ($\vartheta = 293 \text{ K}$)

Zuordnung	Einkristall [12] Raman, IR	Kristallpulver Raman	wäßrige Lösung Raman, IR
ν_1	524	524	525
ν_2	432	437	438
ν_3	664, 678	—	598
ν_4	309, 327	—	— ^a
ν_5	295, 310	296, 309	332
ν_6	209, 208, 229	—	ia.

^a aufgrund der Grenze des IR-Spektrometers nicht beobachtet

beiden Schwingungsbanden bei 1102 cm^{-1} und 1167 cm^{-1} sind wahrscheinlich Kombinationsschwingungen. In Tab. 4 sind die AlO_6 -Gerüstschwingungen im $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallpulver, im Einkristall [12] und in wäßriger Lösung zusammengestellt. Die sehr gute Übereinstimmung der AlO_6 -Gerüstschwingungen des Hexaquoions in wäßriger Lösung und im $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt den ersten Zuordnungsvorschlag von ADAMS und HILLS [12], nämlich $\nu_1(\text{AlO}_6) = 524 \text{ cm}^{-1}$.

Im IR-Reflexionsspektrum beobachtet ADAMS und HILLS [11] bei Raumtemperatur: $\nu_6 = 229 \text{ cm}^{-1}$ (A_{2u}), 209 cm^{-1} und 208 cm^{-1} (E_u); $\nu_4 = 309 \text{ cm}^{-1}$ (A_{2u}) und $\nu_3 = 678 \text{ cm}^{-1}$ (A_{2u}) und 664 cm^{-1} (E_u).

Die Zuordnung von ν_3 scheint falsch getroffen worden zu sein (vgl. unsere Zuordnung in Tab. 2), zumal ADAMS und HILLS [12] auch einen anderen Zuordnungsvorschlag für ν_3 diskutierten, nämlich: $\nu_3 = 560 \text{ cm}^{-1}$ (A_{2u}) und 580 cm^{-1} (E_u).

5. Schlußbemerkungen

Unsere raman- und infrarotspektroskopischen Ergebnisse zeigen, daß in wäßrigen Aluminiumchloridlösungen über einen großen Konzentrationsbereich Hexaquoaluminiumionen vorliegen, in denen das Al^{3+} -Ion oktaedrisch von Wassermolekülen umgeben ist. Die von anderen Autoren (z. B. [24]) angenommene Chlorokomplexbildung konnte nicht bestätigt werden. Demgegenüber sind in Gallium-, Indium- und Thalliumchloridlösungen Chlorokomplexe schwingungsspektroskopisch nachweisbar.

Während in dieser Arbeit die Zuordnung der AlO_6 -Gerüstschwingungen in stöchiometrischen Aluminiumchloridlösungen im Vordergrund stand, sollen in weiteren Veröffentlichungen schwingungsspektroskopische Ergebnisse zum Einfluß unterschiedlicher Anionen und der in den Lösungen ablaufenden Protolysereaktionen mitgeteilt werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. habil. E. STEGER für die kritische Durchsicht des Manuskripts und viele wertvolle Hinweise.

Schrifttum

- [1] BRÖNSTED, J. N., und K. VOLQVARTZ: *Z. phys. Chemie* **134** (1928) 97.
- [2] CONNICK, R. E., und D. N. FIAT: *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1349.
- [3] FIAT, D. N., und R. E. CONNICK: *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 608.
- [4] ALEI, M., und J. A. JACKSON: *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3402.
- [5] SCHUSTER, R. E., und A. FRATIello: *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 1554.
- [6] SWIFT, T. J., und W. G. SAYRE: *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3567.
- [7] FONG, P. W., und E. GRUNWALD: *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969) 2413.
- [8] BUCHANAN, D. R., und P. M. HARRIS: *Acta Cryst.* **324** (1968) 953.
- [9] ANDRESS, K. R., und C. CARPENTER: *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 446.
- [10] DA SILVEIRA, A., M. A. MARGUES und N. M. MARGUES: *Compt. rend.* **252** (1961) 3983.
- [11] DA SILVEIRA, A., M. A. MARGUES und N. M. MARGUES: *Mol. Phys.* **9** (1965) 271.
- [12] ADAMS, D. M., und D. J. HILLS: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1978) 782.
- [13] SCHÖNHERR, S.; H. GÖRTZ, W. GESSNER und R. BERTRAM: *Z. Chem.* **23** (1983) 429.
- [14] a) RUDOLPH, W.: Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg 1979. b) RUDOLPH, W.; M. KLOSE; S. SCHÖNHERR und G. KABISCH: Tagungsbericht, II. Arbeitsberatung, Exper. Probleme der Raman-spektroskopie und rechnergekoppelte Spektrometer; Erfurt, 11. und 12. 10. 1979, S. 11–13.
- [15] SAIDEL, A. N., W. K. PROKOFJEW und S. M. RAISKI: *Spektraltabellen*. Berlin: Verlag Technik 1961.
- [16] HERZOG, K.: Dissertation B, TU Dresden 1984.
- [17] HOYER, R.: Dissertation A, TU Dresden 1984.
- [18] NAKAGAWA, J., und T. SHIMANOCHI: *Spectrochim. Acta* **20** (1964) 429.
- [19] RUDOLPH, W.: Dissertation A, TU Dresden 1986.
- [20] SCHERER, J. R.: in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*. Eds.: Clark, R. J. H.; Hester, R. E.; Vol. **5** (1978) 149.
- [21] RATCLIFFE, C. I., und D. E. IRISH: *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 4897.
- [22] NAKAMOTO, K.: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination*. New York/London: Compounds, John Wiley and Sons: Inc. 1963, p. 127.
- [23] ADAMS, D. M., und P. L. LOCK: *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 2801.
- [24] ZLATEVA, J., D. TRENDACHELOV und G. S. NIKOLOV: *Izv. Chim.* **8** (1975) 433.
- [25] SANDSTRÖM, M., I. PERSSON und St. ÅHRLAND: *Acta Chem. Scand.* **A32** (1978) 607.

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

Kalorische Exzeßcharakteristik flüssiger Nichteletkrolytsysteme

VI. Experimentelle Bestimmung und Vorausberechnung mittlerer molarer Mischungsenthalpien von Systemen der Art n-Alkylamin/BTX-Aromat

Von R. Pfestorf¹, A. Schümichen und K. Quitzsch

Mit 6 Abbildungen und 5 Tabellen (Eingegangen am 14. April 1988;
in rev. Fassung am 7. Juni 1988)

Abstract

Excess enthalpy data, measured by use of an LKB 8700 titration calorimeter at 298.15 K, are reported for nine binary systems of n-alkylamine with benzene, toluene, and p-xylene. Experimental data may be smoothed by fitting a Redlich-Kister type equation.

In order to correlate and to predict excess enthalpies of related systems the ability of a modified Group Solution Model is tested on the base of this experimental data information.

1. Einleitung

Mittlere molare Mischungsenthalpien von Systemen aus primären Alkylaminen und BTX-Aromaten wurden bisher nur wenig bestimmt [1-4]. Systematische Untersuchungen innerhalb dieser Systemklasse stellen eine Erweiterung der Kenntnisse über das kalorische Exzeßverhalten dar.

So wird über kalorimetrische Messungen bei 298,15 K an folgenden binären Systemen berichtet:

n-Butylamin/Benzen, -p-Xylen

n-Hexylamin/Benzen, -p-Xylen

n-Octylamin/Benzen, -Toluen, -p-Xylen

n-Decylamin/Benzen, -p-Xylen

2. Experimentelles

2.1. Die Bestimmung der Exzeßenthalpien

Die mittleren molaren Exzeßenthalpien wurden mit einem isoperibolen Präzisionskalorimeter LKB 8700 nach der Titrationsmethode ermittelt [5].

2.2. Die Substanzen

Die Aromaten wurden getrocknet und fraktioniert destilliert bzw. kristallisiert. Die n-Alkylamine wurden in der benötigten Reinheit von der Fluka AG, Buchs SG, Schweiz bezogen. Die physikalischen Kenngrößen der Alkylamine sind in [3-6] und die der BTX-Aromaten in Tab. 1 enthalten.

¹ DR. ROLAND PFESTORF, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Talstraße 35, Leipzig, DDR-7010.

Tabelle 1. Physikalische Kenngrößen der Substanzen

Substanz	Benzen	Toluen	p-Xylen
n_D^{25}	1,4978 [1, 9]	[6]	[6]
d_4^{25} [g cm ⁻³]	0,8737 [9]	[6]	0,8567 [9]
d_4^{40} [g cm ⁻³]	0,8571 [9]	0,8480 [9]	0,8435 [9]
C_p^{25} [J g ⁻¹ K ⁻¹]	1,732 [7]	1,700 [7]	1,689
C_p^{40} [J g ⁻¹ K ⁻¹]	1,813	1,757 [8]	1,769

3. Ergebnisse

Die Abb. 1 bis 3 zeigen die bei 298,15 K gemessenen Mischungsenthalpien der untersuchten binären Systeme aus der n-Alkylamin (1)/BTX-Aromat(2)-Reihe. Dabei

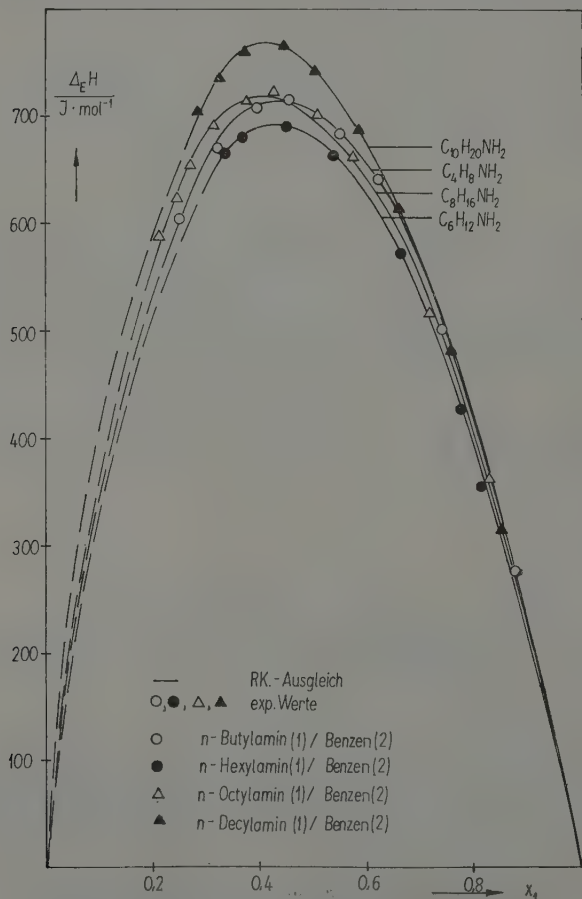


Abb. 1. Mittlere molare Exzeßenthalpien der Systeme n-Alkylamin (1)/Benzen (2)

wurden aus experimentellen Gründen nur die Aromaten als Titrator eingesetzt und damit der Molenbruchbereich $0,3 < x_1 < 1$ erfaßt. Der Konzentrationsverlauf der Enthalpien zeigt eine schwache Asymmetrie, wobei die Maximalwerte im Molenbruchbereich von $0,4 < x_1 < 0,46$ liegen. Die Abhängigkeit der Exzeßenthalpien von der Kohlenstoffzahl der Alkylamine ist in der Kombination mit den alkylierten Aromaten stärker ausgeprägt als in den Benzenmischungen.

Während sich die Enthalpiedaten der Systeme n-Alkylamin/Benzen nur um maximal 100 J mol^{-1} unterscheiden, nimmt diese Differenz mit dem Alkylierungsgrad des Benzenkerns Werte von 200 J mol^{-1} für die Kombinationen mit Toluol und sogar von 400 J mol^{-1} für solche mit p-Xylen an. In den beiden letztgenannten Systemklassen

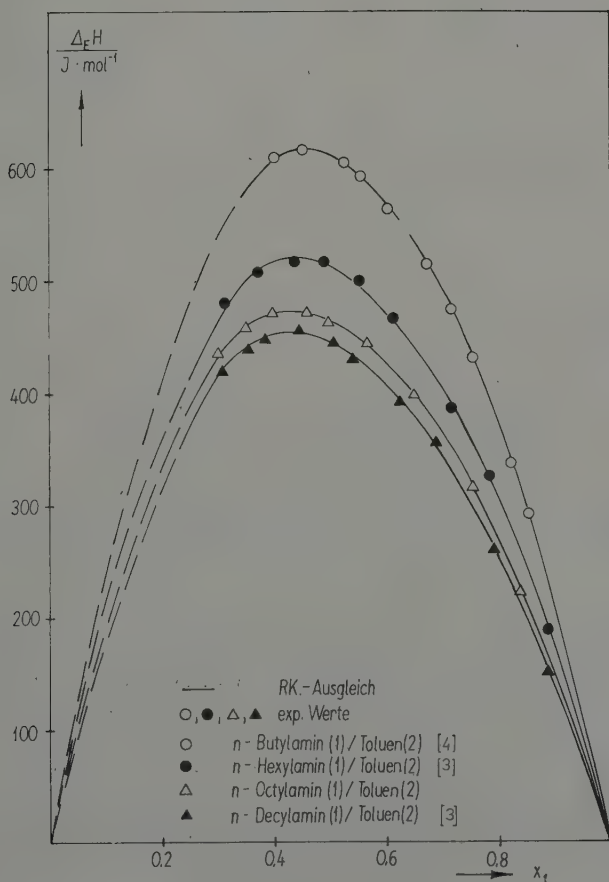


Abb. 2. Mittlere molare Exzeßenthalpien der Systeme n-Alkylamin (1)/Toluol (2)

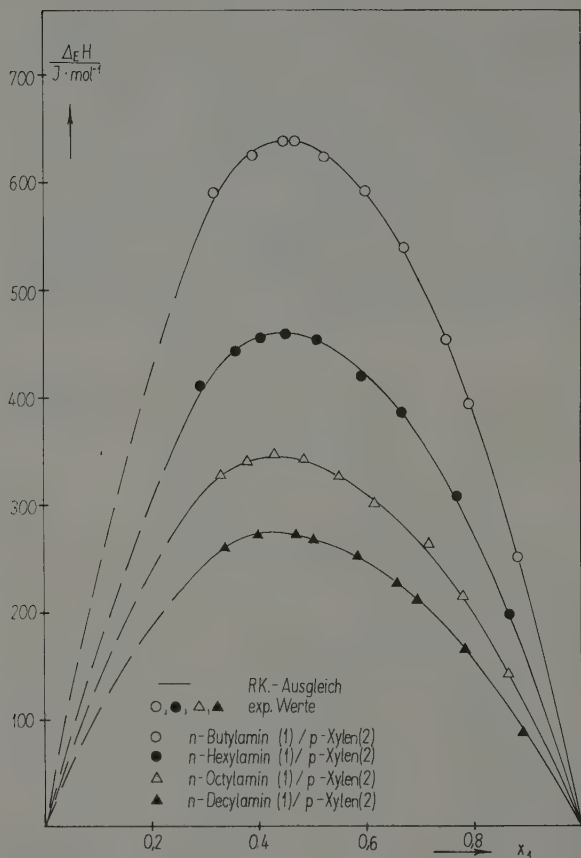


Abb. 3. Mittlere molare Exzeßenthalpien der Systeme n-Alkylamin (1)/p-Xylen (2)

ist deutlich eine Abnahme der Exzeßenthalpien mit wachsender Kettenlänge des n-Alkylamins zu beobachten. Ein ungewöhnliches Verhalten zeigen die Mischungen mit Benzen. Hier weist das System n-Hexylamin/Benzen – nicht wie in den anderen Fällen n-Decylamin/Alkylbenzen – die kleinsten Enthalpiewerte auf. Betrachtet man die Abhängigkeit der Maximalenthalpien ΔH_{\max}^E von der Kettenlänge n des Amins in den Abb. 4 und 5 wird dieser Verlauf besonders deutlich.

In den Abb. 1–3 sind auch die Ausgleichskurven des Polynoms nach Redlich-Kister (R.K.-Ausgleich) enthalten.

$$\Delta_E H = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^n C_i(2x_1 - 1)^i. \quad (1)$$

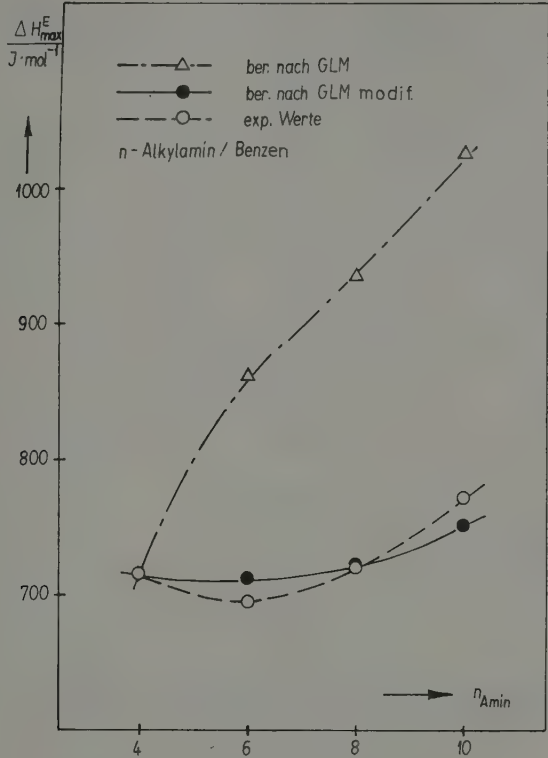


Abb. 4. Abhängigkeit der maximalen Exzeßenthalpien von der Kohlenstoffzahl des n-Alkylamins in den Mischungen mit Benzen

Sämtliche Ausgleichskonstanten, die im folgenden definierten Standardabweichungen D_d und die maximalen Abweichungen D_m sind in Tab. 2 enthalten.

$$D_d = [\sum (\Delta_E H_{ber.} - \Delta_E H_{exp.})^2 / (N - n)]^{1/2}, \tag{2}$$

$$D_m = \max [\Delta_E H_{ber.} - \Delta_E H_{exp.}]. \tag{3}$$

In Gl. (2) bedeuten N die Anzahl der Meßpunkte und n die der Konstanten des Polynoms.

Der Kurvenverlauf für den Molenbruchbereich $0 < x_1 < 0,3$ wurde nur grafisch extrapoliert.

Die Experimentaldaten wurden zusätzlich mittels NRTL- und Wilson-Gleichung approximiert; die dazugehörigen Parameter sind in der Tab. 3 angegeben. Die dort enthaltene Fehlerquadratsumme S_Q ist wie folgt vereinbart:

$$S_Q = (1/5)^2 \sum (\Delta_E H_{ber.} - \Delta_E H_{exp.})^2. \tag{4}$$

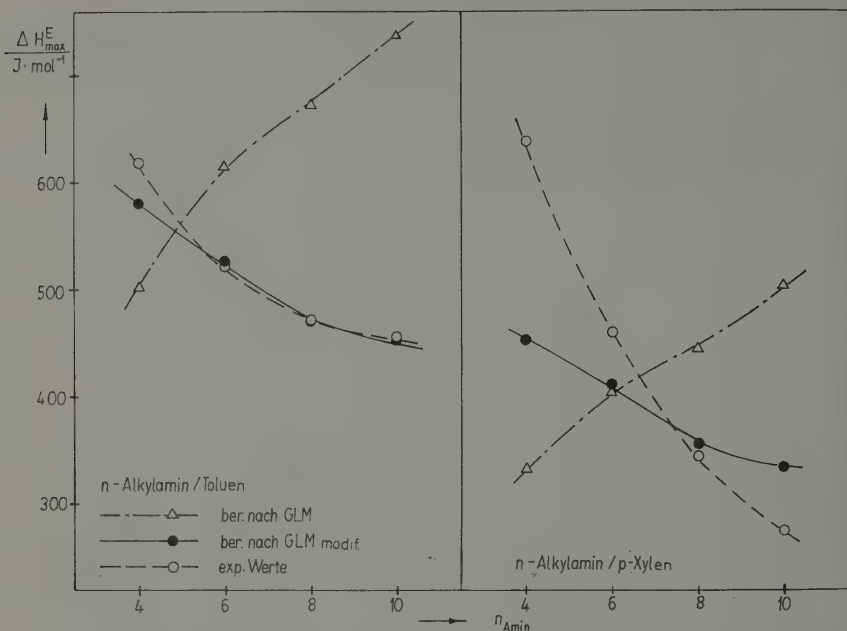


Abb. 5. Abhängigkeit der maximalen Exzeßenthalpien von der Kohlenstoffzahl des *n*-Alkylamins in den Mischungen mit Toluene bzw. p-Xylen

Tabelle 2. Konstanten des Redlich-Kister-Ausgleichs (C_l , D_m , D_d in $J \cdot mol^{-1}$)

System	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	D_m	D_d
Benzen/								
n-Butylamin	2813,58	-588,79	1000,80	-210,99	-2503,72	2010,93	5	10
n-Hexylamin	2722,64	-684,51	737,85	-15,01	-2185,79	1877,14	2	5
n-Octylamin	2777,70	-775,75	1473,65	-593,97	-3172,06	2346,43	9	17
n-Decylamin	2973,58	-1012,43	894,17	613,17	-2810,28	1358,97	5	10
Toluene/								
n-Octylamin	1857,76	-480,69	471,80	376,06	-1517,74	818,19	2	5
p-Xylen/								
n-Butylamin	2527,61	-462,22	468,49	592,09	-1706,80	1079,65	3	6
n-Hexylamin	1821,65	-447,04	268,54	1104,42	-1332,47		5	10
n-Octylamin	1357,56	-412,89	138,23	900,87	-907,85		3	5
n-Decylamin	1078,78	-298,14	41,61	629,27	-689,47		2	3

Tabelle 3. NRTL- und Wilson-Parameter (in J/mol)

System	Modell	C_{12}	C_{21}	α	C_{12}^T	C_{21}^T	S_Q [J ² mol ⁻²]
Benzen/ n-Butylamin	NRTL	344,66	690,65	0,3650			0,23
		271,07	667,63	0,3			0,67
n-Hexylamin	NRTL	1356,92	20,20		2,62	-1,90	0,09
		299,98	709,05	0,3660			0,18
n-Octylamin	NRTL	226,45	691,48	0,3			0,37
		547,23	214,46		-0,10	-0,67	0,16
n-Decylamin	NRTL	281,22	786,32	0,3442			0,79
		220,83	783,76	0,3			0,98
n-Decylamin	NRTL	1343,87	158,09		2,37	-1,28	0,61
		195,76	864,36	0,2672			0,57
Toluen/ n-Butylamin	NRTL	246,90	859,62	0,3			0,64
		1484,43	164,89		4,25	-1,38	0,55
n-Butylamin	NRTL	312,44	523,95	0,4072			0,16
		233,73	515,41	0,3			0,37
n-Hexylamin	NRTL	335,10	772,27		-1,28	2,36	0,12
		282,51	510,15	0,5447			0,79
n-Octylamin	NRTL	138,78	478,90	0,3			1,43
		474,19	270,33				0,87
n-Decylamin	NRTL	210,75	474,48	0,5418			0,19
		79,02	494,04	0,3			0,51
n-Decylamin	NRTL	385,84	249,08				0,20
		172,79	454,99	0,5142			0,21
p-Xylen/ n-Butylamin	NRTL	58,59	493,99	0,3			0,33
		291,83	258,87				0,20
n-Butylamin	NRTL	388,31	613,04	0,4614			0,35
		257,01	518,77	0,3			1,54
n-Hexylamin	NRTL	723,38	341,15				0,59
		227,35	418,68	0,5629			0,68
n-Octylamin	NRTL	110,97	421,88	0,3			0,93
		412,70	199,88				0,69
n-Decylamin	NRTL	179,24	369,55	0,8228			0,13
		3,26	404,42	0,3			0,49
n-Decylamin	NRTL	291,00	137,55				0,30
		-6,14	330,07	0,3626			0,05
n-Decylamin	NRTL	-37,57	361,83	0,3			0,06
		168,91	132,92				0,04

4. Anwendung des Gruppenlösungsmodells

In [5, 6 und 10] wurde über die Grundlagen des Gruppenlösungsmodells und die erfolgreiche Anwendung so u. a. auf die Systemkombination der Art n-Alkylamin/n-Alkan berichtet. Mit diesem einfachen Gruppenlösungsmodell – im folgenden mit

GLM bezeichnet [10, 11] – wurden bisher Exzeßenthalpien nur von solchen binären und ternären Mischungen modelliert, in denen Alkane – also verhältnismäßig inerte Substanzen – als Mischungspartner vorhanden sind. Deshalb war zu erwarten, daß dieses Modell auf Systeme der Art n-Alkylamin/Aromat nicht anwendbar ist. Der Unterschied in den geometrischen Verhältnissen der Moleküle und die komplexen Wechselwirkungen im Mischungsverband werden offenbar im entsprechenden Gruppenbeitrag ΔH^G bzw. im Strukturbeitrag ΔH^S ungenügend berücksichtigt. Die sich während der Vermischung ändernden Entropieverhältnisse können durch Einführung eines einfachen Faktors f_i – der Quotient der Molvolumina der Mischungspartner – berücksichtigt werden.

$$f_i = \frac{V_2}{V_i} \quad (5)$$

V_2 Molvolumen der Bezugskomponente (Benzen, Toluol bzw. p-Xylen),
 V_i Molvolumen des Mischungspartners.

Bei diesem hier vorgeschlagenen modifizierten Gruppenlösungskonzept (GLM modif.) geht f_i sowohl bei der Ermittlung der Gruppenenthalpiebeiträge

$$\Delta H_i^G = \sum_k f_i N_{ki} (H_k - H_k^*) \quad (6)$$

als auch in die Berechnung des Gruppenbruchs ein:

$$X_K = \frac{\sum_i f_i x_i N_{ki}}{\sum_k \sum_i f_i x_i N_{ki}} \quad (7)$$

Die konzentrationsabhängigen H_{NH_2} -, H_{CH_2} - sowie aromatischen $H_{\text{CH}_{\text{ar}}}$ -Gruppenbeiträge wurden aus den Basissystemen Butylamin (1)/Benzen (2) und Benzen (1)/n-Heptan (2) ermittelt und in Abhängigkeit vom Gruppenbruch mittels eines Polynomansatzes ausgedrückt (Konstanten in Tab. 4):

$$H_k = \sum_{n=0}^m A_n X_K^n \quad (8)$$

Tabelle 4. Konstanten des Polynomausgleichs für die Gruppenenthalpiebeiträge bei 25 °C

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
H_{CH_2}	782,62	-2345,97	2721,05	-1235,93	
$H_{\text{CH}_{\text{ar}}}$	-213,91	2464,82	-7926,17	13255,03	-7620,90
H_{NH_2}	916,55	-8908,52	25737,56	-32210,94	15217,98

Mit den entsprechenden Molvolumina wurden nach Gl. (5) die Faktoren f_i erhalten und bei der Berechnung in den Gl. (6) und (7) berücksichtigt (Tab. 5).

Wie in den Abb. 4 und 5 deutlich wird, liefert das modifizierte Gruppenlösungsmodell gegenüber dem ursprünglichen Modell eine wesentlich geringere Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Enthalpiewerten.

Tabelle 5. Faktoren f_i für das modifizierte Gruppenlösungsmodell

	Benzen(2)	Toluen(2)	p-Xylen(2)	n-Butyl-amin(1)	n-Hexyl-amin(1)	n-Octyl-amin(1)	n-Decyl-amin(1)
v_i ($i = 1, 2$) [cm ³ /mol]	89,41	106,87	123,96	98,82	132,62	165,82	199,37
f_i ($i = 1, 2$)	1	—	—	0,91	0,67	0,54	0,45
	—	1	—	1,08	0,81	0,64	0,54
	—	—	1	1,25	0,94	0,75	0,62

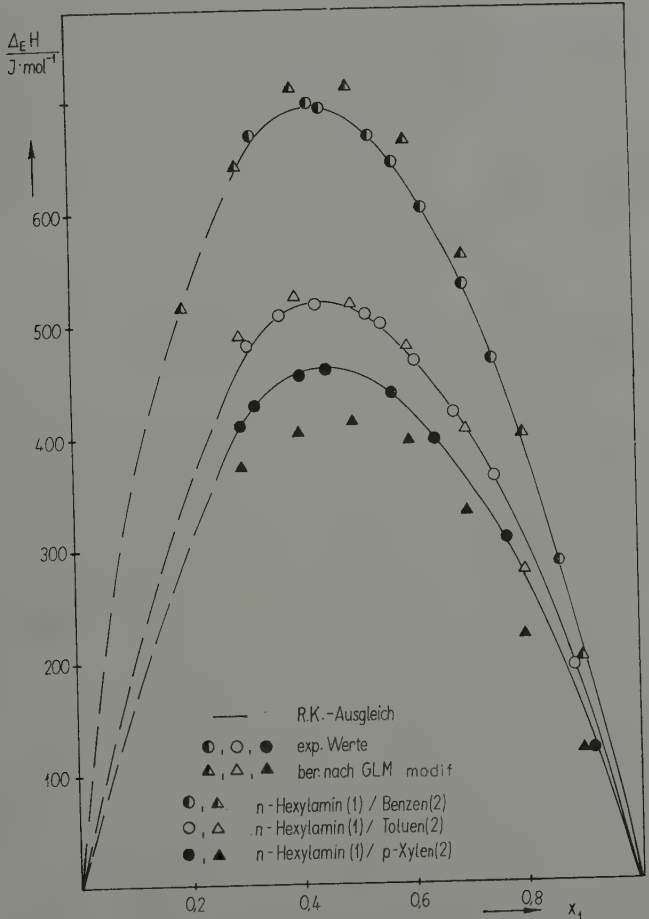


Abb. 6. Vergleich experimenteller und berechneter Exzeßenthalpien am Beispiel n-Hexylamin (1)/BTX-Aromat (2)

Am Beispiel der Mischungen n-Hexylamin/BTX-Aromat werden in Abb. 6 die nach GLM modif. berechneten Exzeßenthalpien den experimentell gewonnenen Daten gegenübergestellt.

Ähnlich gute Berechnungsergebnisse wurden für die übrigen Systeme dieser Art erzielt.

Eine weitere Überprüfung erfuhr das modifizierte Gruppenlösungsmodell bei der erfolgreichen prediktiven Bestimmung von Exzeßenthalpien ternärer Mischungen, bei der die hier vorgestellten Strukturgruppenbeiträge zur Anwendung kamen [12].

Schrifttum

- [1] LETCHER, T. M., und J. W. BAYLES: J. Chem. Eng. Data **16** (1971) 266.
- [2] VELASCO, I., S. OTIN und C. GUTIERREZ LOSA: J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. **75** (1978) 706.
- [3] BELOUSOV, V. P., V. BUBNOV, R. PFESTORF und A. SCHÜMICHEN: Z. Chem. **17** (1977) 382.
- [4] PFESTORF, R., und A. FLEX: Z. phys. Chemie, Leipzig **264** (1983) 245.
- [5] PFESTORF, R., D. KUCHENBECKER und K. QUITZSCH: Z. phys. Chemie, Leipzig **263** (1982) 233 (4. Mitteilung).
- [6] PFESTORF, R., D. KUCHENBECKER und K. QUITZSCH: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 180 (5. Mitteilung).
- [7] RAJAGOPAL, E., und S. V. SUBRAHMANYAM: J. Chem. Therm. **6** (1974) 873.
- [8] HOLZHAUER, J. K., und W. T. ZIEGLER: J. Phys. Chem. **79** (1975) 590.
- [9] TIMMERMANS, J.: Physico-chemical constants of pure organic compounds Vol. I 1950, Vol. II 1954.
- [10] PFESTORF, R., und D. KUCHENBECKER: Z. phys. Chemie, Leipzig **258** (1977) 12.
- [11] NGUYEN, T. H., und G. A. RATCLIFF: Can. J. Chem. Eng. **49** (1971) 120.
- [12] PFESTORF, R., A. SCHÜMICHEN und K. QUITZSCH: Z. phys. Chemie, Leipzig: in Vorbereitung.

Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock and IUPAC Transport Properties Project Centre, Imperial College, London

On the Temperature Function of the Viscosity of Nitrogen in the Limit of Zero Density

By E. Vogel¹, T. Strehlow, J. Millat² and W. A. Wakeham³

With 3 Figures and 2 Tables

(Received 20th April 1988)

Zusammenfassung

Neue Meßergebnisse für den Viskositätskoeffizienten von Stickstoff im Temperaturbereich 295 bis 690 K werden mitgeteilt. Die Messungen wurden mit einem neuen Quarzglas-Schwingscheibenviskosimeter kleiner Spaltweiten durchgeführt. Die Resultate gingen in den primären Datensatz für eine verbesserte Korrelation für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zwischen 120 und 2100 K ein. Diese Korrelation wurde nach der Methodologie von WAKEHAM und Mitarb. erarbeitet. Den korrelierten Daten wird nahe Raumtemperatur eine maximale Unsicherheit von $\pm 0,3\%$ zugeschrieben, die bis 1000 K auf $\pm 0,5\%$ anwächst und bei den Extrema des Temperaturbereiches $\pm 2,0\%$ beträgt. Eingeschlossen in die Arbeit sind Untersuchungen zum Theorem der übereinstimmenden Zustände.

1. Introduction

The transport properties of gases in the limit of zero-density provide an essential basis for the correlation and prediction of these properties over a wide range of thermodynamic states and for the generation of highly sophisticated potential surfaces for binary intermolecular interactions from multiproperty analysis [1, 2, 9]. The viscosity plays an important role in this context because it has been shown [2] to be practically independent of the existence of internal degrees of freedom and hence nearly unaffected by inelastic collisions.

It must also be incorporated in each theoretically based correlation scheme for the thermal conductivity in the limit of zero-density [3].

A recent critical review and correlation of the viscosity (η) of nitrogen was published by COLE and WAKEHAM [4]. They provided a representation of η in the temperature range 120 to 2100 K with an estimated uncertainty of $\pm 0.3\%$ near room temperature, rising to $\pm 2\%$ at either extreme of the temperature range. Since that compilation, a new series of precise measurements by VOGEL [5] has become available.

It is the aim of this paper to present the results of further series of new measurements and an improved correlation function including the additional data. Furthermore, results based on the so-called universal correlation using the corresponding states

¹ Author to whom correspondence should be addressed.

² Dr. sc. nat. ECKHARD VOGEL, Dipl.-Ing. THOMAS STREHLOW and Doz. Dr. sc. nat. JÜRGEN MILLAT, Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Buchbinderstraße 9, Rostock 1, DDR-2500.

³ Prof. Dr. WILLIAM A. WAKEHAM, IUPAC Thermophysical Properties Data Centre and Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College, London SW7 2BY, United Kingdom.

formalism originally proposed by KESTIN, RO and WAKEHAM [2, 6] and improved by e.g. [7, 8, 9] are discussed.

2. Experimental results

Nitrogen was supplied by VEB Technische Gase Leipzig – Betrieb Berlin – and its stated purity was better than 99.999%. Three series of measurements were carried out in an all-quartz oscillating-disk viscometer with small gaps. The characteristics of the suspension system of the viscometer have been given in [10] (cf. column B in Table I of that reference). The newly designed viscometer was combined with an improved thermostat and an opto-electronic measuring system in order to determine the period and logarithmic decrement solely by measuring time intervals [11].

Table 1. Coefficients and parameters of different correlation functions for the viscosity of nitrogen ($120 \text{ K} \leq T \leq 2100 \text{ K}$)

Coefficient/ Parameter	Ω_{η}^* primary corr.	Ω_{η}^* universal corr. ($1 < T^* < 35$)	\mathcal{C}_{η}^* primary corr.
a_0	0.431433	0.442573	4.812904
a_1	-0.472647	-0.513840	-0.472230
a_2	0.0883435	0.154757	0.0878508
a_3	0.0105232	-0.0282184	0.0107001
a_4	-0.00516796	0.00157829	-0.00518589
$\varepsilon/k \text{ [K]}$	104.2	94.760	104.2
$\sigma \text{ [nm]}$	0.3632	0.3668	0.3632

The temperature range covered was from room temperature up to 690 K. The evaluation of the data by means of the quasi-absolute theory originated by KESTIN and NEWELL has been described in detail in [12]. The experimental results are listed and compared with correlated data in Table 2.

The differences between the zero-density values of viscosity and those at the densities applied in this study amount to less than 0.1%. Therefore, no further correction was necessary.

3. Methodology of correlation

3.1. Primary correlation

The methodology of our correlation follows exactly the philosophy outlined in [4]. The data set from [5], the reported sets of this work and additional data measured by TIMROT et al. [13] have been added to the primary data set given in [4]. The ascribed accuracy is $\pm 0.2\%$ at room temperature and $\pm 0.3\%$ at 650 K for the results of VOGEL and co-workers and $\pm 0.7\%$ over the whole temperature range for those of TIMROT et al.

Table 2. Viscosity of nitrogen (this work) compared with data for the primary correlation (eqs. (1)–(4))

<i>T</i> [K]	$10^6 \eta_{\text{exp}}$ [Pas]	$10^6 \eta_{\text{corr}}$ [Pas]	Δ [%]
a) set 1 ($\rho = 0.823 \text{ kg/m}^3$)			
298.51	17.806	17.820	−0.08
326.10	19.045	19.073	−0.14
354.77	20.292	20.323	−0.15
383.50	21.498	21.530	−0.15
412.08	22.650	22.688	−0.17
440.81	23.764	23.814	−0.21
469.62	24.846	24.909	−0.25
498.82	25.928	25.986	−0.22
527.47	26.959	27.014	−0.20
541.22	27.442	27.498	−0.20
569.84	28.435	28.486	−0.18
598.49	29.410	29.453	−0.15
628.14	30.394	30.431	−0.12
657.16	31.350	31.367	−0.06
686.83	32.290	32.306	−0.05
b) set 2 ($\rho = 0.602 \text{ kg/m}^3$)			
298.88	17.834	17.837	−0.02
326.81	19.088	19.104	−0.08
355.78	20.345	20.366	−0.10
384.68	21.546	21.578	−0.15
413.44	22.711	22.742	−0.14
442.28	23.840	23.871	−0.13
471.55	24.940	24.981	−0.17
502.31	26.063	26.113	−0.19
529.17	27.034	27.074	−0.15
543.51	27.528	27.578	−0.18
571.84	28.521	28.555	−0.12
600.09	29.495	29.506	−0.04
629.68	30.464	30.481	−0.06
658.83	31.392	31.421	−0.09
688.54	32.347	32.359	−0.04
c) set 3 ($\rho = 0.392 \text{ kg/m}^3$)			
298.61	17.806	17.825	−0.11
326.30	19.056	19.081	−0.13
355.73	20.332	20.364	−0.16
384.58	21.544	21.574	−0.14
442.80	23.843	23.891	−0.20
472.35	24.949	25.011	−0.25
501.30	26.032	26.076	−0.17
530.27	27.047	27.113	−0.24
544.20	27.544	27.602	−0.21
572.81	28.548	28.588	−0.14

(Tabl. 2 cont.)

T [K]	$10^6 \eta_{\text{exp}}$ [Pas]	$10^6 \eta_{\text{corr}}$ [Pas]	Δ [%]
601.57	29.512	29.555	-0.15
631.14	30.447	30.528	-0.27
659.97	31.439	31.457	-0.06
689.45	32.386	32.388	-0.01

The viscosity of a pure gas in the limit of zero-density may always be written in the form

$$\eta = \frac{5}{16} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{f_\eta}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} = \frac{f_\eta (\pi mkT)^{1/2}}{4\pi\sigma^2 \mathfrak{S}^*(2000)} \quad (1)$$

in which m is the molecular mass, T the temperature, k is Boltzmann's constant, σ a length scaling parameter, and $\Omega^{(2,2)*}$ is a functional of the intermolecular pair potential. $\mathfrak{S}^*(2000)$ is the related functional for the expression for η in terms of effective collision cross-sections (reduced by $\pi\sigma^2$) and f_η the correction factor for higher approximations [2].

Throughout this work the more practical functionals

$$\Omega_\eta^*(T^*) = \Omega^{(2,2)*}(T^*)/f_\eta \quad (2)$$

and

$$\mathfrak{S}_\eta^*(T^*) = \mathfrak{S}^*(2000)(T^*)/f_\eta \quad (3)$$

are adopted.

It can easily be shown that either functional depends only on the reduced temperature $T^* = kT/\varepsilon$, with the energy scaling parameter ε/k .

Using eqs. (1)–(3), the primary data (this work, [5], [13–25], c.f. Table 1 in [4]) have been used to evaluate the functionals $\Omega_\eta^*(T^*)$ and $\mathfrak{S}_\eta^*(T^*)$ applying an equation of the form

$$\ln X = \sum_{i=0}^4 a_i (\ln T^*)^i \quad (X = \Omega_\eta^*, \mathfrak{S}_\eta^*). \quad (4)$$

In the fitting procedure, each viscosity datum has been assigned a statistical weight as described in [4].

3.2. Universal correlation

For monatomic gases a two-parameter law of corresponding states has been found rather useful [2, 6, 9], although it has been shown that for $T^* < 1.2$ and $T^* > 10$ an extension to a more complicated form may be necessary [7, 8, 9]. For polyatomic gases interacting through nonspherically symmetric pair potentials, the functionals Ω_η^* and \mathfrak{S}_η^* depend not only upon the intermolecular pair potential but also upon the inelasticity of intermolecular collisions. Therefore, there is some doubt about the applicability of the corresponding-states principle for such systems. Nevertheless, since it

has been shown that it seems to provide a reasonable basis for the purposes of extending data beyond the temperature range for which direct measurements are available, such an analysis has been undertaken for nitrogen.

The formalism for a two-parameter corresponding states principle is the same as given above. Naturally, here the coefficients a_i were taken from the universal correlation [2, 7, 9] and the parameters σ and ϵ/k were fitted to the experimental data. (For the formalism of the extended version, especially for $T^* > 10$ see [7, 8].)

4. Results

4.1. Primary correlation

The viscosity of nitrogen is represented by eq. (1) together with the correlation function for the functionals Ω_η^* and \mathcal{C}_η^* over the temperature range $120 \text{ K} \leq T \leq 2100 \text{ K}$ ($1.0 \leq T^* \leq 20$). The coefficients and parameters are given in Table 1. Since small

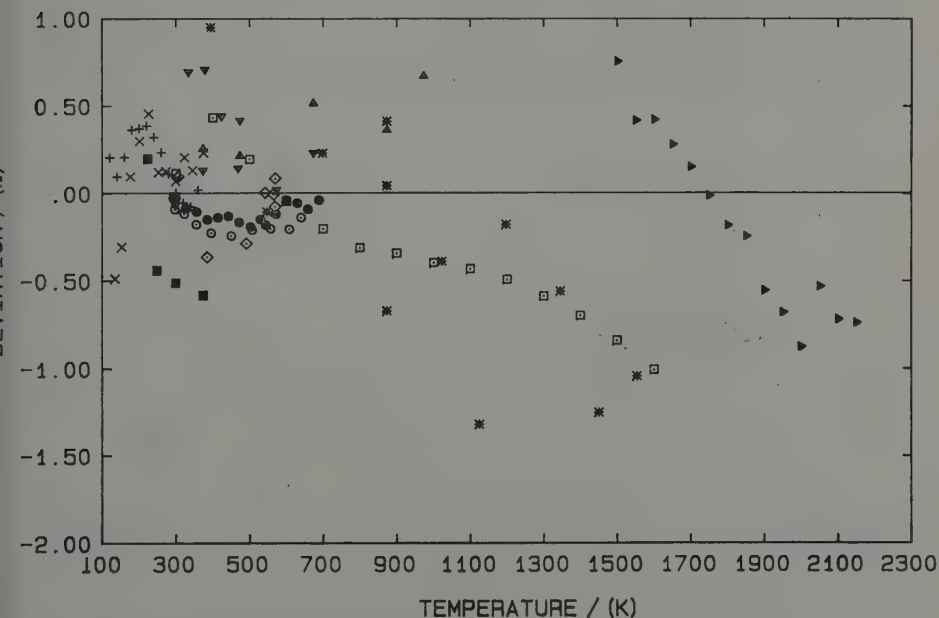


Fig. 1. Deviations of the primary data for the viscosity of nitrogen from the primary correlation

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| ● - this work (set 2); | ○ - VOGEL [5] |
| ◇ - TIMROT et al. [13]; | ▽ - KESTIN et al. [18] |
| △ - KESTIN et al. [17]; | + - CLARKE et al. [21] |
| × - CLARKE et al. [20]; | * - MAITLAND et al. [23] |
| □ - DAWE et al. [22]; | ■ - FLYNN et al. [25] |
| ▶ - GUEVARA et al. [24]; | |

changes in ε/k and σ only change the coefficients but not the correlated viscosities we adopted the same values as in [4].

Figure 1 shows a deviation plot for the primary data (we display only set 2 of this work and data from [5], as well as data from [17] and [18] which are representative samples of the results of the Rostock and Providence groups, respectively). It clearly demonstrates the correctness of the estimated uncertainty of the correlation in [4].

In addition it can be concluded now, that the uncertainty of the correlation proposed here between room temperature and 1000 K amounts to no more than $\pm 0.5\%$.

From Table 2 and Fig. 1 the high reproducibility characteristic of the measurements with the all-quartz oscillating-disk viscometers described in [10] and [12] is evident.

No comparisons with secondary data are included because this has already been done in [4].

4.2. Universal correlation

The coefficients (evaluated for the range $1 \leq T^* \leq 35$ in [9]) and optimum parameters ε/k and σ are also given in Table 1. Figure 2 contains the related deviation plot. It is clear from this figure, that the correlated data seem to be slightly shifted. This is also shown in Fig. 3 which contains comparisons between this primary correlation, our

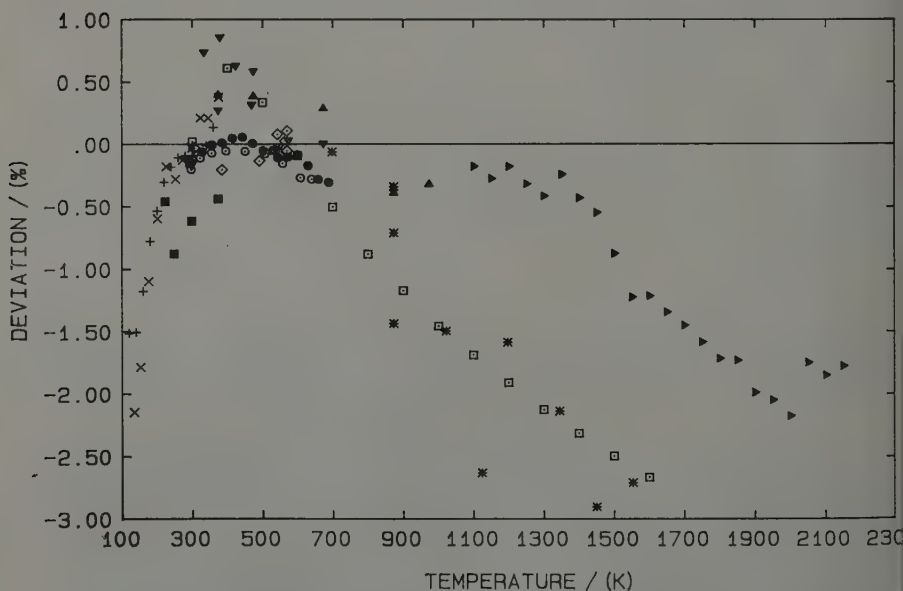


Fig. 2. Deviations of the primary data for the viscosity of nitrogen from the universal correlation (symbols as for Fig. 1)

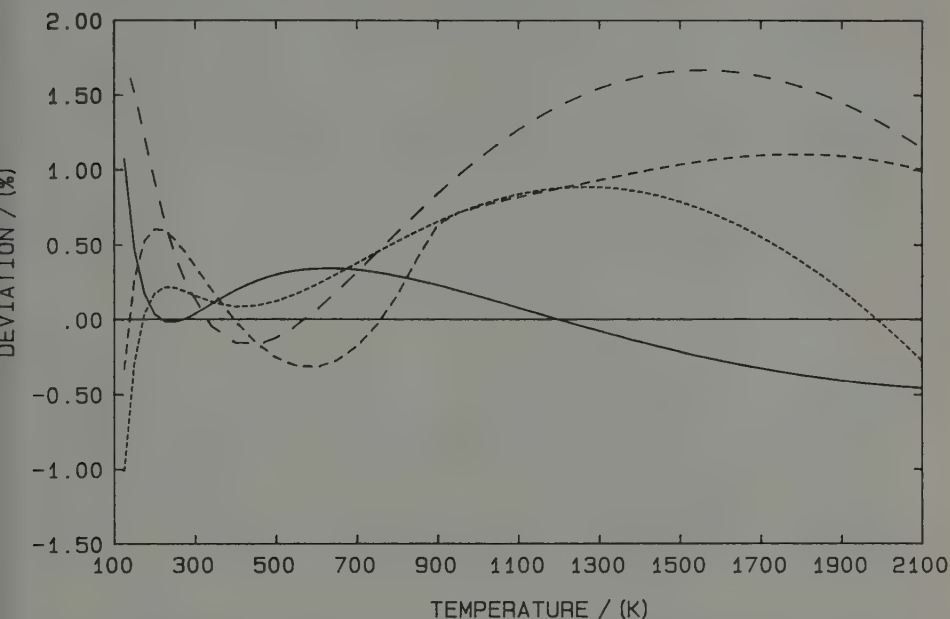


Fig. 3. Deviations of different correlations for the viscosity of nitrogen from the present primary correlation

- primary correlation, COLE et al. [4]
- universal correlation, this work
- - - universal correlation, BOUSHERI et al. [8]
- universal correlation, MAITLAND et al. [2]

universal correlation and other recent correlations. The results from the universal correlation generally tend to slightly lower values¹.

5. Discussion

New experimental results for the viscosity of nitrogen have been used to generate an improved primary correlation for the temperature dependence of this property. The correlated data generally confirm the earlier results of COLE and WAKEHAM and the claimed accuracy of their correlation. From this paper it can be concluded that the accuracy of the correlation near room temperature is better than $\pm 0.3\%$ rising $\pm 0.5\%$ at 1000 K and $\pm 2\%$ at either end of the temperature range.

Our analysis concerning an universal correlation has shown that the individual behaviour of nitrogen clearly emerges. The errors introduced using this procedure are obviously greater than those for the primary correlation. On the other hand it seems

¹ It is necessary to note here that for the comparison with results from Ref. [8] the correlation was used rather than the tables. After consultation with the authors, it has been discovered that whereas the correlation is correct, the corresponding tabulations are burdened with a systematic error of 0.33%.

to be necessary to confirm our conclusions by additional experiments at very low and very high temperatures, since a systematic analysis of the viscosity of monatomic gases [26, 27] shows systematic trends of the deviations of experimental data from those calculated using the best known interatomic potentials. Such experiments are worthwhile because systematic deviations in the primary data set influence the primary as well as the universal correlation. This problem also demonstrates the need for further theoretical work on the behaviour of effective collision cross-sections at extreme temperatures.

The new experimental data presented here provide a useful basis for such theoretical work as well as for the development of an intermolecular potential surface for the N_2 — N_2 interaction by multiproperty analysis.

References

- [1] AZIZ, R. A., in: *Inert Gases, Potentials, Dynamics and Energy Transfer in Doped Crystals*. Ed. M. L. KLEIN, Vol. 34 Springer Ser. in Chem. Phys., Berlin: Springer (1984) 5.
- [2] MAITLAND, G. C., M. RIGBY, E. B. SMITH and W. A. WAKEHAM: *Intermolecular Forces—Their Origin and Determination*. (Clarendon, Oxford, 1987).
- [3] MILLAT, J., M. MUSTAFA, M. ROSS, W. A. WAKEHAM and M. ZALAF: *Physica* **145A** (1987) 461.
- [4] COLE, W. A., and W. A. WAKEHAM: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985) 209.
- [5] VOGEL, E.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984) 997.
- [6] KESTIN, J., S. T. RO and W. A. WAKEHAM: *Physica* **58** (1972) 165.
- [7] NAJAFI, B., E. A. MASON and J. KESTIN: *Physica* **119A** (1983) 387.
- [8] BOUSHEHRI, A., J. BZOWSKI, J. KESTIN and E. A. MASON: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** (1987) 445.
- [9] BICH, E., J. MILLAT and E. VOGEL: *Wiss. Z. W.-Pieck-Univ. Rostock* (in press).
- [10] VOGEL, E., B. HOLDT and T. STREHLOW: *Physica* **148A** (1988) 46.
- [11] STREHLOW, T., E. VOGEL and E. BICH: *Wiss. Z. W.-Pieck-Univ. Rostock* **35** (1986) N7, 5.
- [12] VOGEL, E., E. BASTUBBE and S. ROHDE: *Wiss. Z. W.-Pieck-Univ. Rostock* **33** (1984) N8, 34.
- [13] TIMROT, D. L., M. A. SEREDNITSKAJA and S. A. TRAKTUEVA: *Teploenergetika* **22** (1975) 84.
- [14] KESTIN, J., and W. LEIDENFROST: *Physica* **25** (1959) 1033.
- [15] DI PIPPO, R., and J. KESTIN: *Proc. 4th Symp. Thermophys. Props.* (ASME, New York) (1968) 304.
- [16] KESTIN, J., S. T. RO and W. A. WAKEHAM: *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 4036.
- [17] KESTIN, J., S. T. RO and W. A. WAKEHAM: *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5837.
- [18] KESTIN, J., H. E. KHALIFA, S. T. RO and W. A. WAKEHAM: *Physica* **88A** (1977) 242.
- [19] KESTIN, J., S. T. RO and W. A. WAKEHAM: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** (1982) 753.
- [20] CLARKE, A. G., and E. B. SMITH: *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 3988.
- [21] CLARKE, A. G., and E. B. SMITH: *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 4156.
- [22] DAWE, R. A., and E. B. SMITH: *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 693.
- [23] MAITLAND, G. C., and E. B. SMITH: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **70** (1974) 1191.
- [24] GUEVARA, F. A., B. B. MCINTEER and W. A. WAGEMAN: *Phys. Fluids* **12** (1969) 2493.
- [25] FLYNN, G. P., R. V. HANKS, N. A. LEMAIRE and J. ROSS: *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 154.
- [26] VOGEL, E., E. BICH, and J. MILLAT: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **267** (1986) 131.
- [27] BICH, E., J. MILLAT and E. VOGEL: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **269** (1988) 917.

Faculty of Science, Chemistry Department, Alexandria University, Alexandria (Egypt)

Methanol–Water System. Dielectric Constant, Molar Polarization, Dipole Moment and Relaxation Time

By F. M. Bassiouni and A. M. Hafez¹

With 6 Figures and 4 Tables

(Received 27th April 1987;
in rev. version 4th September 1987)

Abstract

Dielectric constants and losses at (5–60°C) of methanol-water mixtures had been measured at constant frequency (3 MHz). The variation of the permittivities with both temperature and composition is discussed.

The molar polarization P_{12} at 25°C was calculated using Debye equation. The Dipole moment μ_e and the correction factor 9 were calculated at 25°C using various equations, and a comparison of the results was carried out.

The relaxation time τ for the pure components was calculated at different temperatures and its values were used in the calculation of the thermodynamic parameters ΔH , ΔS and ΔF .

Introduction

As an extension to our previous work of studying density, viscosity [1] and dielectric behaviour of organic solvents-water systems, [2–7] methanol was used to form polar-polar system with water. The study of the system under investigation using density and viscosity measurements [1] indicated the existence of the molecular complex ($\text{MeOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) due to solute-solvent interaction through hydrogen bond formation.

In this study, dielectric constants and losses were measured for different compositions at different temperatures. The results were used in calculating the molar polarization P_{12} at 25°C. The dipole moment μ_e and the correction factor g were calculated using different equations and the results were compared. Finally the relaxation time τ was calculated for pure compositions at different temperatures and used to determine the thermodynamic parameters ΔH , ΔS and ΔF . τ was also calculated at 25°C for different compositions.

Experimental

Purification of Solvents and Preparation of Solutions

Conductivity water was obtained by passing distilled water from a tin-still over a 60 cm long Elgastat deioniser, and guarded against contamination with atmospheric CO_2 by soda lime tubes. Its Specific conductance γ_0 amounts to $(1-3) \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

¹ AMINA M. HAFEZ, Faculty of Science, Chemistry Department, Alexandria University, Alexandria, Egypt.

Methanol of BDH grade was purified as had already been described elsewhere [8]. Its density, viscosity and γ_0 were found to be $0.78575 \text{ g ml}^{-1}$, 0.54448 cp and $(2-5) \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectively.

All solutions were prepared using an electrical balance Mettler (H 80) with accuracy of $\pm 0.1 \text{ mg}$.

Apparatus and Accuracy of Measurements

Nagy's Universal Dielectrometer type OH-301 was used for measuring the permittivities ϵ' and ϵ'' at constant frequency of 3 MHz. The estimated average error in measuring both ϵ' and ϵ'' was not more than $\pm 1\%$. The temperature was adjusted to an accuracy of 0.05°C using circulating ultrathermostat.

Results and Discussion

In our previous work, it was found that variation of the dielectric constant ϵ' with temperature proceeds the linear relationship

$$\epsilon'_t = at + b \quad (1)$$

for various systems [3-5, 9, 10], where "a" represents the thermal variation of ϵ' and "b" represents ϵ' at 5°C .

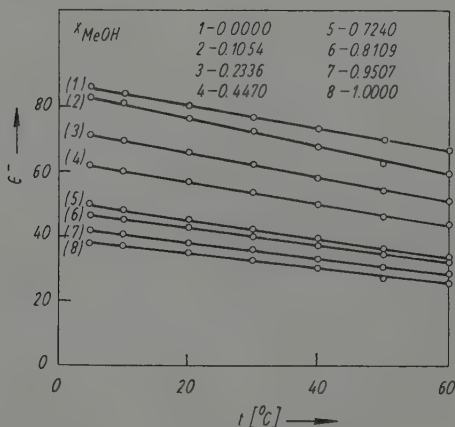


Fig. 1. Plots of ϵ' vs. $t^\circ\text{C}$ for MeOH-Water Mixtures

In this study Fig. 1 shows the applicability of this relation to the system under investigation.

Figure 2 illustrates variation of ϵ' with methanol mole fraction at 25°C which runs in the usual manner.

It can be easily seen from Fig. 3 that the loss factor ϵ'' vs. x_{MeOH} curve is a mirror image to that of "a". This behaviour confirms our previous conclusion [3, 4] that "a"

can be denoted as a gain energy factor. On the other hand variation of “*b*” with X_{MeOH} runs parallel to that of ϵ' (Fig. 2 and 3). Variation of the loss factor ϵ'' vs. temperatures is illustrated in Fig. 4.

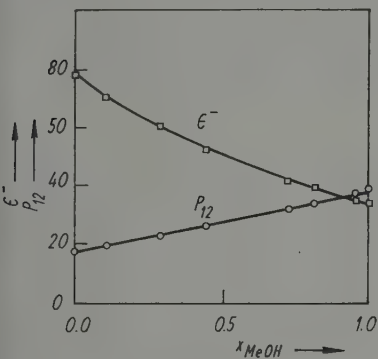


Fig. 2

Fig. 2. Plots of ϵ' and P_{12} vs. x_{MeOH} for MeOH—H₂O Mixtures

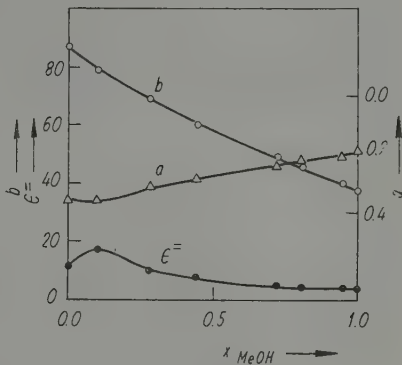


Fig. 3

Fig. 3. Plots of ϵ'' , *a* and *b* vs. x_{MeOH} for MeOH—H₂O Mixtures

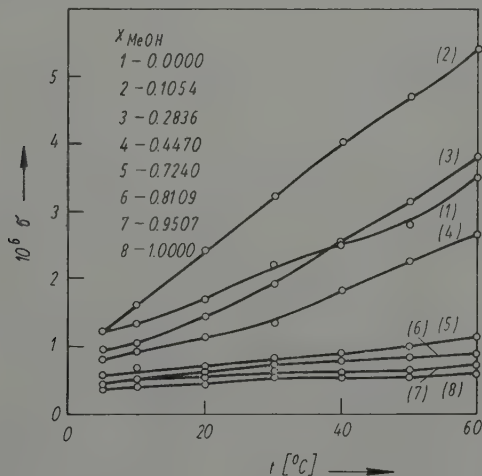


Fig. 4. Plots of ϵ'' vs. t [°C] for MeOH-Water Mixtures

Molar Polarization

The molar polarization of MeOH—H₂O mixtures was calculated from the Debye equation in the form:

$$P_{12} = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \left(\frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{d_{12}} \right) \tag{2}$$

where, “*X*” the mole fraction, “*M*” the molecular weight and “*d*” the density.

On plotting P_{12} vs. X_{MeOH} Fig. 2, a straight line was obtained. CUNNINGHAM et al. [11] obtained similar straight lines for the polar-polar systems $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{CN}-\text{MeOH}$. On the other hand a pronounced peak was observed for the polar-nonpolar systems $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CCl}_4$ [11] and dioxan-water [4].

The obtained straight line does not imply that the system under investigation can be considered as an ideal nonreacting mixture, since calculations of the excess volume ΔV^E and the deviation in molar viscosity $\Delta \eta_{M_{12}}^v$ [1] indicated solute-solvent interaction.

$$\mu_e, g \text{ and } \tau$$

Table (1) consists of a comparison between the values of both the dipole moment " μ_e " and the correlation factor " g " calculated from the equations of ONSAGER [12], KIRKWOOD [13] and COLE [14] at 25°C. It is clear that there is consistence in the results which are obtained from both ONSAGER and COLE equations; while observable deviation is obtained on applying Kirkwood equation. In case of pure water, the value 1 for " g " (obtained from both Onsager and Cole equations) indicates that $\mu_e \cong \mu_o$ (the vapour dipole moment) which is in good agreement with the opinion looking for the

Table 1. Calculated values of both μ_e and g using Onsager, Kirkwood and Cole equations ($\epsilon_\infty = 5.2^{(20)}$) for water)

x_{MeOH}	ONSAGER		KIRKWOOD		COLE		τ ps
	μ_e	g	μ_e	g	μ_e	g	
0.0000	1.87	1.00	3.85	4.2	1.87	1.00	18.30
0.1054	1.98	0.99	3.84	4.2	1.98	0.99	17.63
0.2836	1.94	0.98	3.85	4.2	1.94	0.98	18.32
0.4470	1.90	0.96	3.84	4.2	1.90	0.96	18.60
0.7240	1.83	0.94	3.87	4.2	1.83	0.94	19.55
0.8109	1.82	0.94	3.79	4.2	1.82	0.94	19.11
0.9509	1.77	0.92	3.79	4.2	1.77	0.92	20.00
1.0000	1.71	0.92	3.62	4.2	1.71	0.92	19.40

charge distribution of water as a shielded one [15]. The calculated value 3.85D for μ_e using Kirkwood equation is twice that of μ_o which is practically impossible, since the bond angle in water molecule is 105°.

The previous picture leads one to conclude that application of both Onsager and Cole equations to the system under investigation is more acceptable.

As can be readily seen from Fig. 5 and Table (1), " g " exhibits negative deviation from unity at all mole fractions which can be attributed to the predominantly antiparallel alignment of neighbour dipoles.

If E is taken as the direction of the applied electric field, and the system contains pure water therefore its dipole moment $(\mu_e)_{\text{H}_2\text{O}}$ will be in a line with the applied field. On adding methanol $(\mu_e)_{\text{H}_2\text{O}}$ deflects from E direction by an angle θ_1 while that of

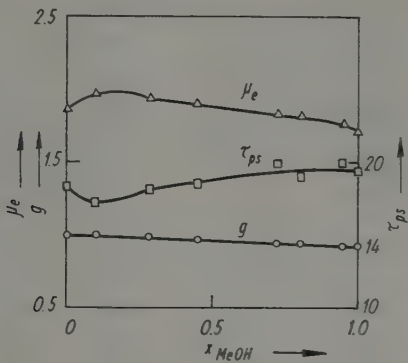


Fig. 5. Plots of τ_{ps} , μ_e and g vs. X_{MeOH} for MeOH—H₂O Mixtures

methanol is θ_2 . As X_{MeOH} increases θ_1 increases while θ_2 decreases. Both θ_1 and θ_2 can be calculated from the following relation [16]:

$X_1 = \cos \theta_i$, where X is the mole fraction of MeOH or H₂O and $i = 1$ or 2 and they are illustrated by the following diagram.

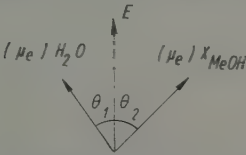


Table 2 contains the calculated values of θ_1 , θ_2 and their summation θ in both degree and radian scales.

Table 2. Values of the angles θ_1 , θ_2 and its summation in both degree and radian scales

X_{H_2O}	$(\theta_1)_{H_2O}$	$(\theta_2)_{MeOH}$	$\theta = \theta_1 + \theta_2$	θ_{π}
1.0000	0.00	—	0.00	0.00
0.8946	26.54	83.95	110.49	1.93
0.7164	44.24	73.52	117.77	2.06
0.5530	63.45	56.43	119.88	1.09
0.2760	73.98	43.61	117.59	2.05
0.1891	79.10	35.82	114.92	2.01
0.0493	87.17	18.07	105.24	1.84
0.0000	—	0.00	0.00	0.00

Values of relaxation time τ are calculated from Debye equation [17] and are listed in the last column of Table (1) and its variation with composition at 25°C is illustrated in Fig. 5. On the other hand τ for the pure solvents was calculated at different temperatures and listed in Table 3.

Table 3. Calculated values of τ for pure solvents at different temperatures

°C	τ_{ps}						
	H ₂ O	MeOH	2-pentanol	3-pentanol	3-methyl-1-butanol	2-methyl-1-butanol	2-methyl-2-butanol
10	9.47	9.33	—	—	—	—	—
15	—	—	17.64	18.35	15.24	15.99	14.88
20	14.89	17.24	—	—	—	—	—
25	—	—	27.23	27.77	21.86	23.01	22.48
30	10.36	23.22	—	—	—	—	—
35	—	—	35.66	38.13	29.07	30.28	30.25
40	23.19	28.46	—	—	—	—	—
45	—	—	43.17	45.80	35.08	37.39	33.77
50	26.59	—	—	—	—	—	—
80	29.79	—	—	—	—	—	—

Thermodynamic Parameters

The values of τ at different temperatures had been used to calculate the heat of activation for dipole relaxation (ΔH) and the entropy of activation for dipole relaxation (ΔS) from the following eq. [18]:

$$\ln \tau T = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{K} + \left(\ln \frac{h}{K} - \frac{\Delta S}{R} \right). \quad (3)$$

On plotting $\ln \tau T$ vs. $\frac{1}{T}$, ΔH is obtained from the slope while ΔS is obtained from the intercept. Using Gibbs Helmholtz equation:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

the molar free energy of activation for relaxation (ΔF) can be calculated.

In our case the plots of $\ln \tau T$ vs. $1/T$ (Fig. 6) show an inflection of the straight line of methanol at a temperature which is quite different than that of water. The calculated values of ΔH and ΔS from part "a" were found to be higher than those calculated from part "b". These findings lead the authors to apply eq. (4) for other hydroxylic solvents taking the required data from literature [19] and calculated τ at different temperatures and constant frequency 3 MHz. They obtained similar behaviour for ethanol [9], 2-pentanol, 3-pentanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-butanol, ethylene glycol, [21] 4-heptanole and acetone [22].

Table 4 consists ΔH , ΔS and ΔF obtained from the two straight lines "a and b" for each solvent.

The results can be interpreted on the basis that raising of temperature increases the heat content and hence the kinetic energy of the molecules, and due to the depolymerization of clusters or aggregates of the solvent structure (structure breaking effect)

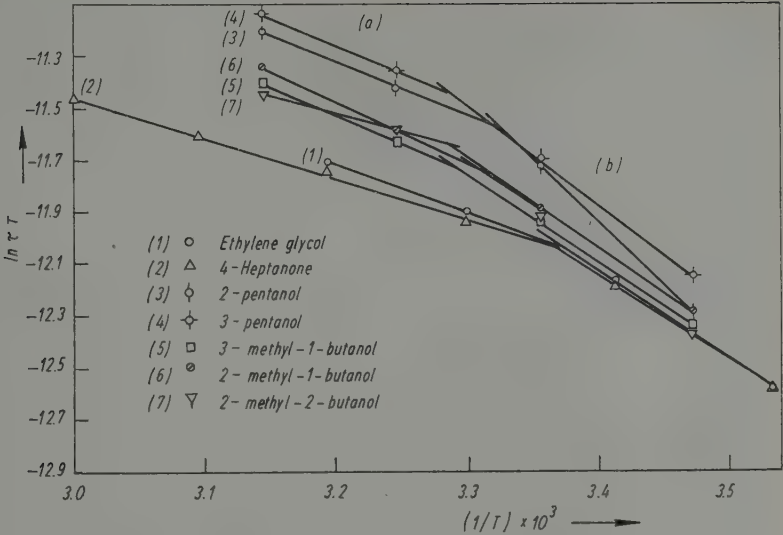


Fig. 6a. Plots of $\ln \tau T$ vs. $1/T$

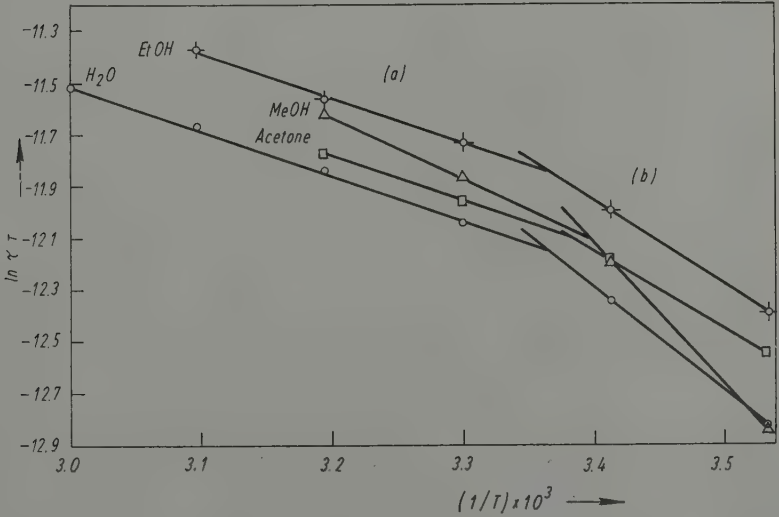


Fig. 6b. Plots of $\ln \tau T$ vs. $1/T$

variations occur and the disorder in the system “ ΔS ” must increase. According to this picture the relaxation time must increase, this can be easily seen from Table 3 since τ increases by increasing temperature.

References

- [1] HAFEZ AMINA M., and H. SADEK: *Acta Chimica Acad. Sci. Hung.*, Tomus **89** (1976) 257.
- [2] HAFEZ, AMINA M., M. SH. RAMADAN and F. M. BASSIOUNI: *Bull. Fac. Sci. Alex. Univ.* **25** (1985) 2.
- [3] HAFEZ, AMINA M., and F. M. BASSIOUNI: *Sci. Bull.* **14** (1987) 61.
- [4] HAFEZ, AMINA M., and F. M. BASSIOUNI: Sent for publication.
- [5] BASSIOUNI, F. M., and M. SH. RAMADAN: The First Conference of Chemistry. Faculty of Science, Alex. Univ. (1985).
- [6] EL-HARAKANY, A. M., AMINA M. HAFEZ and A. S. EL-LABOUDY: *J. Chin. Chem. Soc.* **34** (1987) 71.
- [7] EL-HARAKANY, A. A., AMINA M. HAFEZ and A. M. ABDOU: Accepted for publication in *Pak. G. Sci. Ind. Res.* (1987).
- [8] HAFEZ, AMINA M., H. SADEK and N. H. EL-HAMMAMY: *Groast. Chem. Acta* **49** (1977) 713.
- [9] HAFEZ, AMINA M., and F. M. BASSIOUNI: Accepted for publication in *Pak. J. Sci. Res.* (1986).
- [10] BASSIOUNI, F. M., and M. SH. RAMADAN: Accepted for publication in the *Bull. Fac. Sci. El-Menya Univ. Egypt.* (1987).
- [11] CUNNINGHAM, G. P., G. A. VIDULICH and R. L. KAY: *J. Chem. Eng. Data* **12** (1967) 336.
- [12] ONSAGER, L.: *J. Amer. Chem. Soc.* **58** (1936) 1486.
- [13] KIRKWOOD, J. G.: *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 911.
- [14] COLE, R. H.: *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 509.
- [15] OSTER, G., and J. G. KIRKWOOD: *J. Chem. Phys.* **11** (1943) 175.
- [16] BASSIOUNI, F. M.: Ph. D. Thesis Fac. Sci, Alex. Univ. (1981).
- [17] (a). DEBYE, P.: *Physik. Z.* **13** (1912) 97.
(b). COLE, K. S., and R. H. COLE: *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 911.
- [18] SMYTH, C. P.: *Dielectric Behaviour and Structure*. New York: Mc-Graw-Hill Book company (1955).
- [19] D'APRARO, A., D. I. DONATS and V. AGRIGENTS: *J. Solu. Chem.* **10** (1981) 9.
- [20] HASTED, J. B., and S. H. SABEH: *Trans. Faraday Soc.* **49** (1953) 1003.
- [21] YAMAMURA, H., H. NEGITA and Y. J. KIKUCHI: *J. Sci, Hiroshima Univ. [A]* **17** (1953) 263.
- [22] CALDERWOOD, J. H., and C. P. SMYRH: *J. Amer. Chem. Soc.* **78** (1956) 1295.

*Pädagogische Hochschule Halle, Moskauer Pädagogisches Gebietsinstitut „N. K. Krupskaja“
und Lomonossov-Universität Moskau*

Untersuchung der Adsorption organischer Verbindungen an Platin- und Goldelektroden mit Hilfe der Oberflächenleitung

Von J. Dittrich¹, I. M. Ganshina, G. N. Mansurov² und O. A. Petrii³

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 28. August 1987;
in rev. Fassung am 31. Mai 1988)

Abstract

The electrochemical and adsorption behaviour of 1-norborn-5-en-2-yl-alcohols and phenoxyacetic acid derivatives on platinum and gold film electrodes in H₂SO₄-electrolytes was studied using resistometry and potentiodynamic measurements. It is shown that the change of the resistance of thin film electrodes is appreciable for the observation of the adsorption of organic molecules. The substances studied adsorb in the potential range 0,5 V < E < 1,5 V. An interpretation of the results is given.

Einleitung

Bei Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Drähten bzw. metallischen Filmelektroden wurde festgestellt, daß die Adsorption organischer Verbindungen aus der Gasphase zu einer Änderung des Widerstandes führt [1]. Dieser Effekt kann mit der Donator-Akzeptor-Wirkung zwischen der Elektrode und den adsorbierten Molekülen erklärt und für Adsorptionsuntersuchungen sowie zur Aufklärung der Kinetik katalytischer Prozesse aus der Gasphase genutzt werden. Eine Anwendung der Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung der Adsorption organischer Verbindungen an der Phasengrenze dünner Film/Elektrolyt erfolgte erstmals von NIKI [2] und MANSUROV [3].

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, die Methode der Oberflächenleitung (Resistometrie) zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von 1-(Norborn-5-en-2-yl)-alkoholen und substituierten Phenoxyessigsäuren an dünnen Platin- und Goldelektroden anzuwenden.

Die Wahl der dünnen Platin- und Goldelektroden wurde aufgrund der unterschiedlichen Effekte, die für die Leitfähigkeit bestimmend sind, vorgenommen. Während beim Platin die Leitfähigkeit hauptsächlich durch die Änderung des Feldeffektes bestimmt wird [4], hat bei Goldelektroden der Streueffekt einen sehr großen Einfluß [5]. Erschwerend wirkt sich bei der Untersuchung am Platin außerdem die Tatsache aus, daß die adsorbierten organischen Verbindungen chemisch reagieren und die Adsorption

¹ Prof. Dr. J. DITTRICH, Pädagogische Hochschule Halle, Sektion Biologie/Chemie, Kröllwitzer Straße 44, Halle (Saale), DDR-4050.

² Prof. Dr. G. N. MANSUROV, Dr. I. M. GANSHINA, Moskauer Pädagogisches Gebietsinstitut „N. K. Krupskaja“, ul. Radio 10a, Moskau, 107 846, UdSSR.

³ Prof. Dr. O. A. PETRII, Lomonossov-Universität Moskau, Chem. Fakultät Lehrstuhl Elektrochemie, Leninberge, Moskau, 117 234, UdSSR.

des Wasserstoffs bzw. des Sauerstoffs an der Elektrode die Meßwerte verfälschen kann [6]. Die Goldelektroden hingegen sind in einem genügend großen Potentialbereich frei von adsorbiertem Wasserstoff bzw. Sauerstoff. An Goldelektroden wird jedoch oft, wenn auch meist schwach ausgeprägt, eine Chemisorption organischer Verbindungen festgestellt, die bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden muß.

Die Adsorption der 1-(Norborn-5-en-2-yl)-alkohole wurde bisher nur am Quecksilber untersucht [7]. Analoge Ergebnisse am Platin und Gold sowie zum elektrochemischen und Adsorptionsverhalten substituierter Phenoxyessigsäuren werden in der Literatur nicht beschrieben.

Experimenteller Teil

Als Leitelektrolyt wurde 0,05 M bzw. 0,5 M Schwefelsäure verwendet, die aus Bidestillat und zweifach destillierter Schwefelsäure hergestellt wurde. Die 1-(Norborn-5-en-2-yl)-alkohole wurden aus den bizyklischen Aldehyden synthetisiert [8], zweifach destilliert und die Reinheit gaschromatographisch geprüft. Die Phenoxyessigsäurederivate wurden nach zweifacher Umkristallisation eingesetzt.

Die resistometrischen Messungen wurden im Potentialbereich $0,05 \text{ V} < E < 1,5 \text{ V}$ bezogen auf die reversible Wasserstoffelektrode im entsprechenden Leitelektrolyten durchgeführt. Die Konstruktion der Zelle und die Meßanordnungen sind in [9] und [10] beschrieben. Die Aufzeichnung der potentiodynamischen I, E - und der $\Delta R, E$ -Kurven erfolgte mit dem x, y -Schreiber N-306 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 12 mVs^{-1} .

Die dünnen Filmelektroden wurden durch katodisches Zerstäuben auf eine Sitalunterlage hergestellt, auf die zur Verbesserung der Adhäsion eine Tantalunterschicht aufgebracht worden war. Die Dicke der Elektrode betrug etwa 20 nm.

Vor dem Einbringen in die Zelle wurden die Elektroden mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und mit Bidestillat mehrfach gespült. Der gelöste Sauerstoff im Elektrolyten wurde durch Argon entfernt. Dünne Folien entweder aus Platin oder aus Gold dienten als Hilfselektroden. Die Vorbereitung der Meßelektrode erfolgte durch zyklisches lineares Verändern der Spannung von $0,05 \dots 1,5 \text{ V}$ mit einer Geschwindigkeit von $0,2 \text{ V s}^{-1}$ bis zur Reproduzierbarkeit der I, E - bzw. $\Delta R, E$ -Kurven. Bei $E = 0,05 \text{ V}$ oder $E = 0,5 \text{ V}$ wurde die organische Verbindung zugegeben und das Potential so lange konstant gehalten, bis sich ein konstanter Widerstand einstellte. Bei konstantem Widerstand erfolgte dann die Messung der I, E - und $\Delta R, E$ -Kurven.

Die Anwesenheit der organischen Verbindungen führte zu einer Zunahme des Widerstandes der Pt- und Au-Elektroden.

Ergebnisse und Diskussion

Auf den Abb. 1 und 3 sind typische I, E - und $\Delta R, E$ -Messungen in Schwefelsäure an Platinelektroden bei Anwesenheit von 1-(Norborn-5-en-2-yl)-ethanol und Phenoxyessigsäure dargestellt. Aus den I, E -Kurven folgt, daß bei genügend positiven Potentialen eine Oxydation beider Verbindungen erfolgt. Im Rückzyklus kommt es zur Reduktion

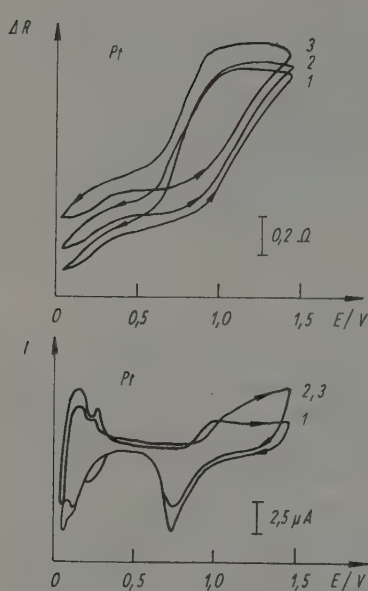


Abb. 1

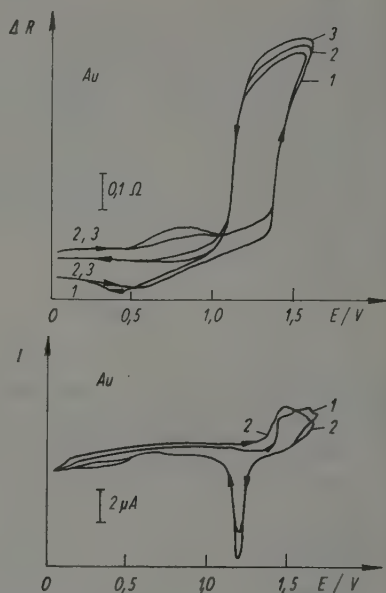


Abb. 2

Abb. 1. Resistometrische und potentiodynamische Kurven an Pt-Filmelektroden in 0,05 M H_2SO_4 (1) und bei Zugabe von $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 1-(Norborn-5-en-2-yl)-methanol (2). Kurve (3) entspricht den Bedingungen der Kurve (2) nach 40 min Zyklisierung ($R_{\text{Ausg.}} = 27,8 \Omega$)

Abb. 2. Resistometrische und potentiodynamische Kurven an Au-Filmelektroden in 0,5 M H_2SO_4 (1) und bei Zugabe von $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 1-(Norborn-5-en-2-yl)-ethanol (2). Kurve (3) entspricht den Bedingungen der Kurve (2) nach 40 min Zyklisierung ($R_{\text{Ausg.}} = 7,7 \Omega$)

der Oxydationsprodukte und des Sauerstoffs, wobei die Peakverschiebung der Zyclovoltammogramme auf einen irreversiblen Prozeß hinweist. Bei genügend negativen Potentialen erfolgt die Adsorption sowohl der Phenoxyessigsäure als auch des 1-(Norborn-5-en-2-yl)-ethanols. Dies zeigt sich an der Abnahme des Stromes für die Wasserstoffoxydation und der Zunahme des Widerstandes der Platinfilmelektrode.

Die Zunahme des Widerstandes im Potentialbereich $0,1 \text{ V} < E < 0,6 \text{ V}$ hängt von der Konzentration des organischen Stoffes und der Anzahl der Zyklisierungen ab. Der prinzipielle Kurvenverlauf bleibt jedoch erhalten. Im Potentialbereich der Sauerstoffabscheidung erfolgt eine Zunahme des Widerstandes infolge der Oxydation der Elektrodenoberfläche bzw. der Chemisorption des Sauerstoffs. Die Reduktion desselben hat eine Abnahme des Widerstandes im Rückzyklus zur Folge. Eine längere Zyklisierung des Potentials der Platinelektrode führt zu einer Verschiebung des gesamten Verlaufs der $\Delta R, E$ -Kurven zu höheren Widerständen.

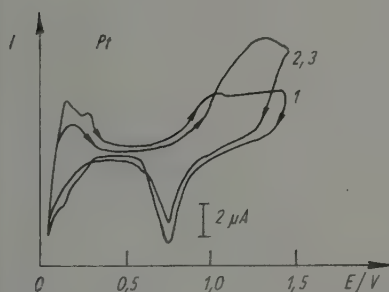
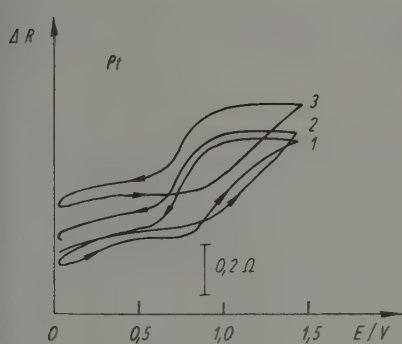


Abb. 3

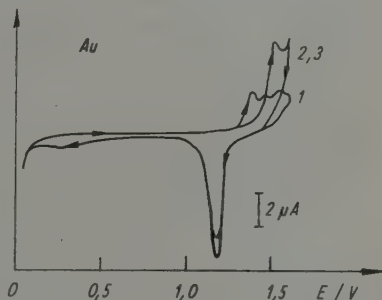
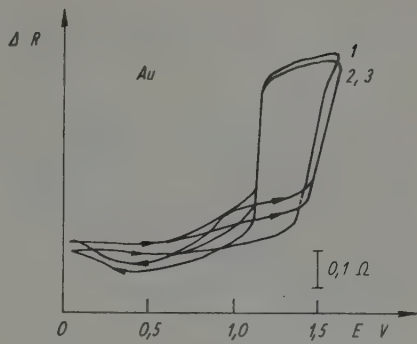


Abb. 4

Abb. 3. Resistometrische und potentiodynamische Kurven an Pt-Filmelektroden in 0,05 M H_2SO_4 (1) und bei Zugabe von $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Phenoxyyessigsäure. Kurve (3) entspricht den Bedingungen der Kurve (2) nach 40 min Zyklisierung ($R_{\text{Ausg.}} = 25,5 \Omega$)

Abb. 4. Resistometrische und potentiodynamische Kurven an Au-Filmelektroden in 0,05 M H_2SO_4 (1) und bei Zugabe von $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Phenoxyyessigsäure. Kurve (3) entspricht den Bedingungen der Kurve (2) nach 40 min Zyklisierung ($R_{\text{Ausg.}} = 16,8 \Omega$)

Diese Erscheinung ist einerseits durch Veränderungen in der Adsorptionsschicht, wie Zusammensetzung und Struktur, oder andererseits durch mögliche Veränderungen der Platinfilmelektrode zu erklären. Bei Platinfilmelektroden kann eine Auflösung des Platins bei längerer Zyklisierung des Potentials auch bei Anwesenheit organischer Verbindungen nicht ausgeschlossen werden. Diese Korrosionseffekte wurden bereits früher beobachtet [5], und eine Verstärkung ist bei der Oxydation organischer Verbindungen möglich.

An Goldfilmelektroden führt die Zugabe von 1-(Norborn-5-en-2-yl)-ethanol und Phenoxyyessigsäure ebenfalls zu Veränderungen der I, E - und $\Delta R, E$ -Kurven in Schwefelsäure (Abb. 2 und 4). Diese Effekte sind besonders stark im Falle der Phenoxyyessigsäure ausgeprägt. Aus den $\Delta R, E$ -Kurven ist es schwer zu entscheiden, ob die aufgetretenen Effekte durch eine Veränderung der Kinetik der Sauerstoffabscheidung oder durch reine Adsorptionsprozesse und damit durch eine Verdrängung des adsorbierten Sauer-

stoffs von der Elektrodenoberfläche zu erklären sind. Eine Abnahme des adsorbierten Sauerstoffs liegt mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Zugabe von Phenoxxyessigsäure vor.

Um vergleichende Aussagen zum Einfluß organischer Verbindungen auf den Widerstand von Filmelektroden zu erhalten, wurden $\Delta R, E$ -Kurven bei Zugabe gleicher Konzentrationen organischer Stoffe angegeben, wobei ΔR die Widerstandsänderung zum Leitelektrolyt bei konstantem Potential darstellt. Da die Widerstandsmessungen am Platin von der Zyklisierung des Potentials abhängen, wurde der erste Zyklus für die vergleichenden Messungen ausgewählt. Bei den Goldfilmelektroden unterscheiden sich die Widerstände in Abhängigkeit von der Zyklisierung unwesentlich, so daß beliebige Zyklen verglichen werden können.

Aus Abb. 5 folgt, daß an Platinfilmelektroden bei allen untersuchten organischen Verbindungen sowohl im Wasserstoffgebiet als auch im Doppelschichtgebiet eine Zunahme des Widerstandes festgestellt werden kann. Im Potentialbereich der Sauerstoffabscheidung kommt es zu einer Verringerung des Widerstandes im Vergleich zur reinen Elektrolytlösung. Diese Tatsache kann mit der Verdrängung eines Teils des adsorbierten Sauerstoffs von der Elektrodenoberfläche bei der Adsorption organischer Moleküle oder ihrer Oxydationsprodukte erklärt werden. Die Übereinstimmung der $\Delta R, E$ -Kurven für 1-(Norborn-5-en-2-yl)-ethanol und 1-(Norborn-5-en-2-yl)-methanol weisen auf die gleiche Orientierung der adsorbierten Moleküle an der Elektrodenoberfläche hin. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen am Quecksilber überein [7].

Die Interpretation der $\Delta R, E$ -Kurven an Goldfilmelektroden ist komplizierter, da die unterschiedlichen organischen Moleküle sehr verschieden den Widerstand beeinflussen. Während die Anwesenheit der 1-(Norborn-5-en-2-yl)-alkohole zu einer Zunahme des Widerstandes der Goldfilmelektrode im Potentialbereich $0,45 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$ führt, wird bei Anwesenheit von Phenoxxyessigsäure und deren Derivaten ein Minimum festgestellt. Die Abnahme des Widerstandes bei $E > 1,5 \text{ V}$ ist auf die Verdrängung des adsorbierten Sauerstoffs durch organische Moleküle zurückzuführen. I, E -Messungen bestätigen diese Aussage (Abb. 2 und 4). Die Interpretation des gesamten $\Delta R, E$ -Kurvenverlaufs an Goldfilmelektroden bei Anwesenheit organischer Verbindungen ist zur Zeit schwer möglich, da noch weitere Informationen mittels anderer Meßverfahren notwendig sind. Es sei an dieser Stelle auf die Arbeit von NIKI [2] verwiesen, der ebenfalls zu unterschiedlichen Meßergebnissen bei der Adsorption von *n*-Amylalkohol und Benzoesäure gelangte. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich unter Beachtung des Feldeffektes und der spezifischen Eigenschaften der adsorbierten organischen Verbindungen erklären. Die infolge der Adsorption organischer Verbindungen in die Doppelschicht eingebrachten Dipole führen zu einer Umladung, die die Wirkung des Feldeffektes beeinflusst [6]. Bei negativer Elektrodenladung erfolgt bei Wirkung des Feldeffektes eine Zunahme des Widerstandes, während bei positiver Ladung der Elektrodenoberfläche eine Abnahme des Widerstandes zu erwarten ist. Mit dieser Interpretation läßt sich das $\Delta R, E$ -Verhalten der untersuchten Verbindungen erklären.

Für die Begründung des $\Delta R, E$ -Kurvenverlaufs an Goldfilmelektroden ist außerdem die Desorption der an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Wassermoleküle zu be-

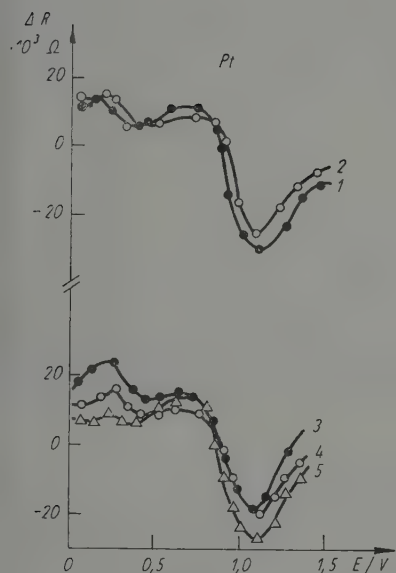


Abb. 5

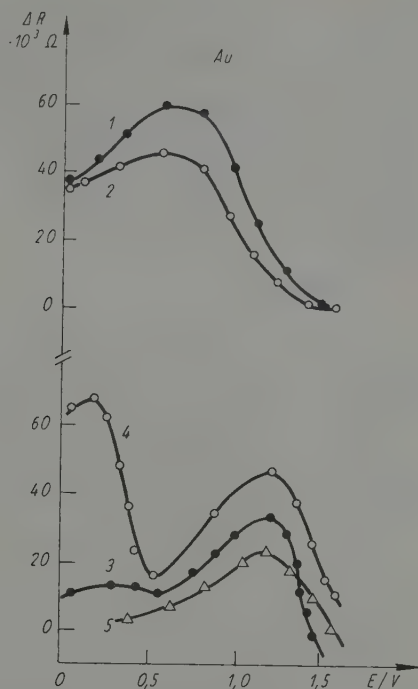


Abb. 6

Abb. 5. $\Delta R, E$ -Kurven für die Adsorption organischer Verbindungen an Pt-Filmelektroden in 0,05 M H_2SO_4

- (1) – 1-(Norborn-5-en-2-yl)-methanol
- (2) – 1-(Norborn-5-en-2-yl)-ethanol
- (3) – Phenoxyessigsäure
- (4) – 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
- (5) – 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure

Die Konzentration der organischen Verbindung beträgt $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Abb. 6. $\Delta R, E$ -Kurven für die Adsorption organischer Verbindungen an Au-Filmelektroden in 0,05 M H_2SO_4

- (1) – 1-(Norborn-5-en-2-yl)-methanol
- (2) – 1-(Norborn-5-en-2-yl)-ethanol
- (3) – Phenoxyessigsäure
- (4) – 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
- (5) – 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure

Die Konzentration der organischen Verbindung beträgt $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

ücksichtigen, die bei der Adsorption von organischen Verbindungen verdrängt werden. Die Anwesenheit der Wassermoleküle und deren Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche führen zu einem komplizierten $\Delta R, E$ -Kurvenverlauf [11].

Die erzielten Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [2, 3], daß die Adsorption organischer Verbindungen zu einer wesentlichen Veränderung der Oberflächenleitfähigkeit führt und die resistometrische Methode für die Untersuchung der Adsorption organischer Verbindungen aus der flüssigen Phase genutzt werden kann. Andererseits sei vermerkt, daß zur Zeit noch zu wenig experimentelle Ergebnisse für unterschiedliche Substrate und Adsorbate vorliegen, die zur weiteren Entwicklung der Theorie der Oberflächenleitung und deren quantitativen Interpretation beitragen könnten.

Schrifttum

- [1] SUHRMANN, R., G. WEDLER und H. GENTSCH: Z. phys. Chemie **17** (1958) 350.
- [2] NIKI, K., und T. SHIRATO: J. Electroanalyt. Chem. **42** (1973) 7.
- [3] MÜLLER, L., G. N. MANSUROV und O. A. PETRII: J. Electroanalyt. Chem. **96** (1979) 159.
- [4] MANSUROV, G. N., O. A. PETRII, I. P. GLADKYCH, M. A. SURANOVA und V. A. SAFONOV: Dokl. Akad. Nauk SSR **236** (1977) 153.
- [5] PETRII, O. A., G. N. MANSUROV, N. D. SVERDLOVA und A. S. BLUVSTEIN: Extended abstr. 4th Japan-USSR Corrosion Seminar, 1985, Tokyo, Japan Society of Corrosion Engineering, p. 153-162.
- [6] DAMASKIN, B. B., O. A. PETRII und V. V. BATRAKOV: Adsorption organischer Verbindungen an Elektroden. Berlin: Akademie-Verlag 1975.
- [7] DITTRICH, J.: Z. phys. Chemie **265** (1984) 1091.
- [8] KASPER, F., und H. G. MÜLLER: J. prakt. Chem. **34** (1966) 283.
- [9] MANSUROV, G. N., I. V. BOGUSLAWSKAJA und O. A. PETRII: Zashita metallov **18** (1982) 199.
- [10] MANSUROV, G. N., O. A. PETRII und V. P. NEDOSCHIVIN: Avtorskoje Svidetelstvo Nr. 696548 (UdSSR) vom 5. 5. 1978.
- [11] MÜLLER, L., G. N. MANSUROV, O. A. PETRII und A. S. BLUVSTEIN: Elektrochimija **19** (1983) 557.

Central Institute of Nuclear Research Rossendorf, GDR

The influence of liquid junction potentials on potentiometric determination of the activity coefficient of In^{3+} ion in concentrated aqueous perchlorate solutions

By R. Schnoor¹

With 4 Figures and 2 Tables

(Received 23rd June 1987;
in rev. version 3rd June 1988)

Zusammenfassung

In einer Zelle mit Überführung



$$E_{d_{\text{ges}}} \quad E_{d_1} \quad xm \quad 0,01 \text{ m}$$

(Me \equiv Na, Li, Mg; $x = 0,5 \text{ mol/kg}$ bis zu Werten nahe der Sättigungskonzentration) wurde bei 25°C die EMK gemessen und daraus der Aktivitätskoeffizient der In^{3+} -Ionen berechnet. Um den Einfluß der Diffusionspotentiale E_{d_1} und E_{d_2} zu untersuchen, wurde der Stromschlüssel mit folgenden verschiedenen Elektrolyten AB gefüllt:

NaCl, $c = 5,42 \text{ mol/l}$; NaNO_3 , $c = 4,00 \text{ mol/l}$, NaClO_4 , $c = 3,72 \text{ mol/l}$; NaClO_4 , $c = 6,72 \text{ mol/l}$.

Bei konstanter $\text{Me(ClO}_4\text{)}_3$ -Konzentration werden in Abhängigkeit von den molaren Leitfähigkeiten der Elektrolyte AB EMK-Differenzen bis zu 14 mV hervorgerufen. Der Verlauf der EMK als Funktion der Perchloratkonzentration hat aber für die verschiedenen Stromschlüsselgefüllungen den gleichen Anstieg. Das heißt, die Diffusionspotentiale beeinflussen zwar den Absolutwert des Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen, nicht aber dessen relative Änderung.

Der Aktivitätskoeffizient der In^{3+} -Ionen wächst beträchtlich mit der Perchloratkonzentration. Der Einfluß der Kationen steigt in der Reihenfolge $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+}$.

Introduction

In ternary electrolyte systems with a strongly hydrated electrolyte 1 of constant low concentration m_1 and a strongly hydrated electrolyte 2 of variable and high concentration m_2 the mean activity of the electrolyte 1 increases exponentially with increasing of m_2 . This fact had been shown by SCHWABE and coworkers on the basis of a lot of experimental studies [1]. Generally the following function is valid:

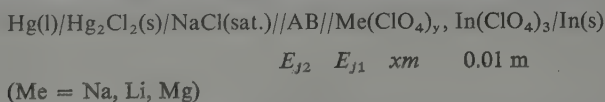
$$\ln \gamma_{\pm 1} = \ln \gamma_{\pm 1}^0 + K m_2, \quad m_1 \ll m_2 \quad (1)$$

$\gamma_{\pm 1}^0$: mean activity coefficient at $m_2 \approx 1 \text{ mol/kg}$.

The constant K depends on the hydration of the electrolyte 1. The higher its degree of hydration the greater is the value of K . An interpretation for the behaviour of electro-

¹ Dr. ROLAND SCHNOOR, Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf, Postfach 19, Dresden, DDR-8051.

lyte activity coefficients in concentrated solutions is given by KELM and SCHWABE [2]. The authors conclude that at electrolyte concentrations more than 1 mol/kg the drop of the dielectric constant in the solvation shell of ions with high charge density has a greater effectivity than the normal Coulomb interaction between positively and negatively charged particles. Ions with high charge density are small cations (e.g. H^+ , Li^+) and some cations with the charge number +2 or +3 (e.g. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+}). In contradiction to this most of the anions with the exception of OH^- and F^- have a low charge density. From these facts it can be concluded that the observed increase of the mean electrolyte activity a_{\pm} in concentrated binary or ternary systems is caused by a strongly increasing cation activity but the anion activity does not change significantly. On principle only mean activity coefficients can be measured. Therefore the great difference between cation and anion activities cannot be proofed exactly. But the results of appropriate experiments let this hypothesis become probably true [3]. The uncertainty is caused by the unknown liquid junction potentials in electrochemical cells with transference. In order to get an idea about the magnitude of the error caused by liquid junction potentials, at $(25 \pm 0.05)^\circ C$ we measured the e.m.f. in the cell



We used In^{3+} as a test ion, because due to the charge number three the error caused by liquid junction potentials plays a great part in determining the activity. Moreover, earlier experiments had shown $InCl_3$ solutions to contain very high activity coefficients for In^{3+} with regard to the complex formation [4].

Test solution and NaCl-saturated calomel electrode were connected by a salt bridge filled with various electrolytes AB. Thus we obtain different liquid junction potentials E_{j1} and E_{j2} at the phase boundaries. We had chosen the electrolytes AB so as to keep the liquid junction potentials as small as possible and constant in time, i.e. the salt bridge solution has to be a concentrated one and the mobilities of cations and anions should have almost identical values. We used the following salt bridge solutions:¹

I NaCl, saturated at $25^\circ C$

$$m = 6.144 \text{ mol/kg} \cong c = 5.416 \text{ mol/l} \quad t_+ = 0.363 \text{ [5]}$$

$$\text{II NaNO}_3 \quad m = 4.0 \text{ mol/l} \quad t_+ = 0.480 \text{ [6]}$$

$$\text{III NaClO}_4 \quad m = 4.0 \text{ mol/kg} \cong c = 3.72 \text{ mol/l} \quad t_+ = 0.500 \text{ [7]}$$

$$\text{IV NaClO}_4 \quad m = 10.0 \text{ mol/kg} \cong c = 6.72 \text{ mol/l} \quad t_+ = 0.218 \text{ [7]}$$

t_+ : cation transference number.

We varied the concentration of the perchlorates from 0.5 mol/kg to values nearing saturation.

¹ Keep in mind: The numbers I to IV in Fig. 1-3 refer to these solutions.

Experimental

NaClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, NaCl , and NaNO_3 were a.r. chemicals. They were recrystallized at least once. LiClO_4 was made from Li_2CO_3 a.r. and 70% HClO_4 a.r. and then recrystallized two times. We obtained $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ by adding AgClO_4 in a small excess to InCl_3 . The aqueous solution was separated from the precipitated AgCl and then evaporated in vacuum until $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ began to crystallize. $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ was dissolved again by some drops of water. Then we seeded a small crystal of $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ into the solution and put it into a mixture of ice-sodium chloride. The $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ obtained by crystallization and washed with ice-cold saturated $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ solution was free from Ag^+ and Cl^- -ions.

The indium electrodes consisted of Jena glass tubes (inner diameter about 4 mm) in which molten indium metal (99.999%) was sucked in. A platin wire in the core made contact with the external electric circuit.

The hydrolysis of the In^{3+} -ions starts at a H^+ concentration of $(1 - 3) \times 10^{-3}$ mol/l [8]. To prevent this occurring all test solutions contained 4.3×10^{-3} mol/kg HClO_4 .

The test solution was cleaned with purified nitrogen for about one hour. Then the whole measuring cell was filled with solution. In the meantime the surfaces of the indium electrodes had been ground with very fine waterproof emery paper. The electrodes were rinsed with distilled water, dried with filter paper and put into the cell. The cell contained three chambers, each of which taking one electrode. In this way each experimental value is represented by the mean value of three individual measurements. A greased stop cock separated the electrode chambers from the other part of the cell, in which the salt bridge was inserted. The stop cock was open only during measurements. We used a digital voltmeter which had a $2 \times 10^{10} \Omega$ input resistance.

Results and discussion

We found the measured e.m.f.'s to be constant in time. Table I shows them for various perchlorate concentrations m_s and the different salt bridge solutions I-IV. The mean-square error of the mean value is ± 0.2 mV.

We obtain the e.m.f. of the cell by the following equation:

$$E = E_{\text{In}/\text{In}^{3+}}^0 - E_{\text{NaCl-SCE}} + (2.303RT/3F) \log a_{\text{In}^{3+}} + E_{j_1} + E_{j_2} \quad (2)$$

$E_{\text{In}/\text{In}^{3+}}^0$: standard potential of the indium electrode

$E_{\text{NaCl-SCE}}$: potential of the NaCl-saturated calomel electrode

$a_{\text{In}^{3+}}$: activity of the In^{3+} -ion

According to (2) we obtain the activity coefficient of In^{3+} ions:

$$\log \gamma_{\text{In}^{3+}} = (3F/2.303RT)(E - E_{j_1} - E_{j_2} + E_{\text{NaCl-SCE}} - E_{\text{In}/\text{In}^{3+}}^0) - \log m_{\text{In}^{3+}} \quad (3)$$

$$E_{\text{NaCl-SCE}} = +235.5 \text{ mV vs. StHE at } 25^\circ\text{C}^1$$

$$E_{\text{In}/\text{In}^{3+}}^0 = -338.2 \text{ mV vs. StHE at } 25^\circ\text{C} \quad [10]$$

¹ obtained by measurements in the cell

$\text{Hg(l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}/\text{KCl(sat.)}/\text{NaCl(sat.)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}/\text{Hg(l)}$;

$E_{\text{SCE}} = +241.0 \text{ mV vs. StHE at } 25^\circ\text{C} \quad [9]$.

Table 1. E.m.f.'s of the cell

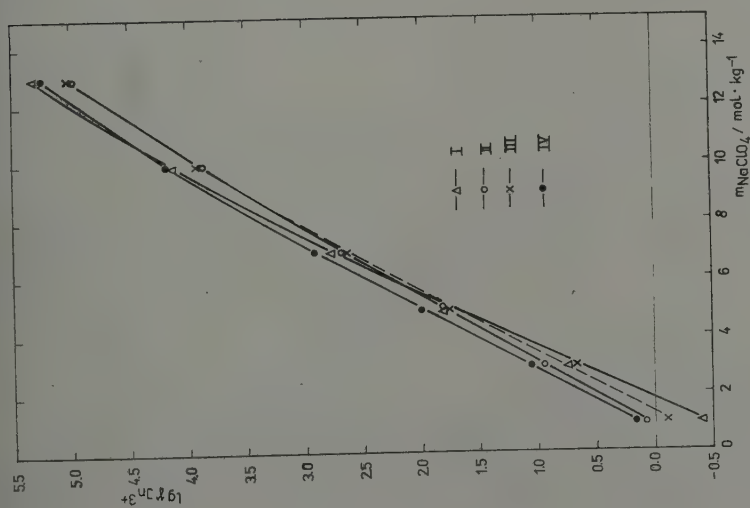
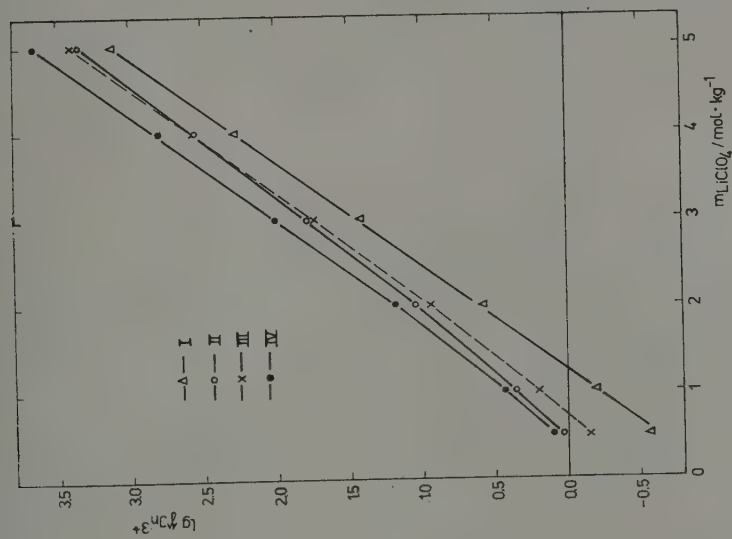
$$\text{Hg(l)/Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)/NaCl(sat.)//AB//Me(ClO}_4\text{)}_y, \text{In(ClO}_4\text{)}_3\text{/In(s)}$$

$$x \text{ m} \quad 0.01 \text{ m}$$

by using salt bridge solutions I-IV

m_s [mol kg ⁻¹]	-E [mV]			
	I	II	III	IV
NaClO ₄				
1.0	621.4	613.0	615.7	610.1
3.0	598.6	595.5	597.9	592.2
5.0	577.9	579.1	578.8	573.7
7.0	558.4	561.8	561.0	555.8
10.0	531.0	538.1	536.0	530.8
13.0	508.3	515.9	514.7	509.7
LiClO ₄				
0.5	624.4	612.4	616.1	611.2
1.0	617.1	606.1	609.3	604.4
2.0	601.7	592.6	594.6	589.6
3.0	585.3	577.9	578.8	573.7
4.0	568.4	562.7	562.9	557.8
5.0	551.6	547.0	546.0	540.9
Mg(ClO ₄) ₂				
0.5	618.8	607.8	609.9	605.3
1.0	604.3	594.4	595.3	590.7
2.0	568.7	561.1	560.6	555.7
3.0	530.9	524.4	522.0	516.8
4.0	492.0	487.4	483.7	477.7

Neglecting the liquid junction potentials the results are plotted in Fig. 1-3. It is to be seen that in some cases a change of the salt bridge solution is followed by rather a considerable shift of $\log \gamma_{\text{In}^{3+}}$. We find the largest differences between solutions I and IV. Here the differences in e.m.f. at constant perchlorate concentration can amount up to 14 mV (see Table 1), which means a shift of $\gamma_{\text{In}^{3+}}$ by 0.5 orders of magnitude. However, solution IV is not used as a salt bridge solution in practice because of the large differences between cation and anion conductivities. Solution I having $t_+ = 0.363$ would be acceptable. But there are also differences in liquid junction potentials up to 9 mV between solution I and solution III with the "ideal" characteristic $t_+ = t_- = 0.5$, i.e. a shift of $\gamma_{\text{In}^{3+}}$ by 0.28 orders occurs. As expected the differences between the salt bridge solutions II and III are the smallest. These solutions have comparable molar conductivities (II: $\lambda_{\text{Na}^+}^c = 21.7$, $\lambda_{\text{NO}_3^-}^c = 23.5$; III: $\lambda_{\text{Na}^+}^c = \lambda_{\text{ClO}_4^-}^c = 23.2$). Moreover they have about the same molarity with identical cation. From this follows that their single ion activities should not differ from each other very much, either.



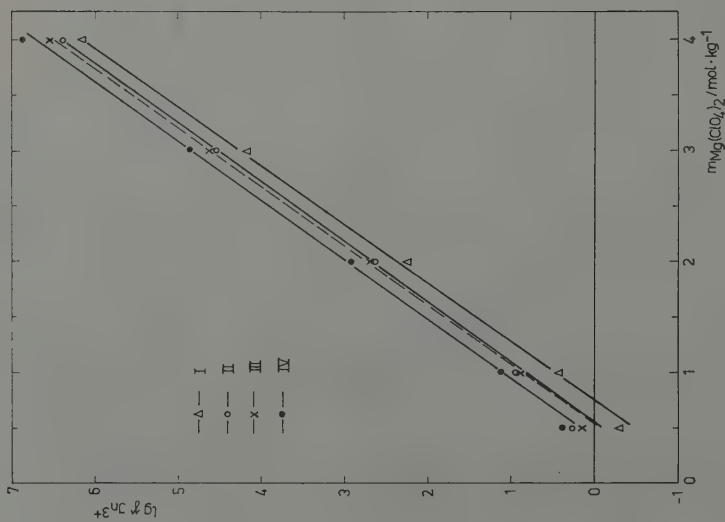


Fig. 3.

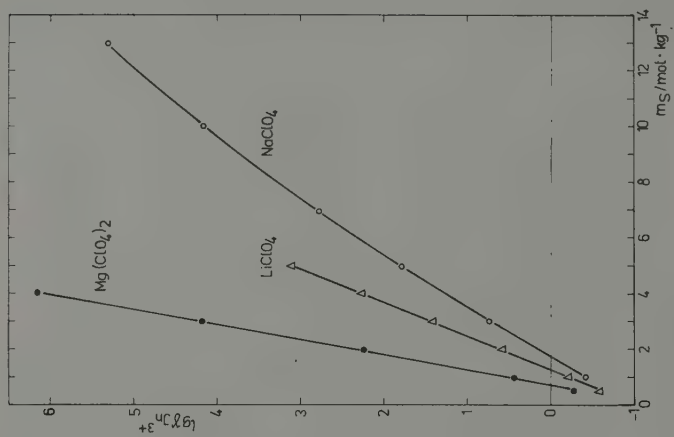


Fig. 4.

Table 2. Difference quotients $\Delta \log \gamma_{\text{In}^{3+}}/\Delta m_s$

electrolyte AB	$\frac{\Delta \log \gamma_{\text{In}^{3+}}/\Delta m_s}{\text{kg mol}^{-1}}$		
	NaClO ₄	LiClO ₄	Mg(ClO ₄) ₂
I	0.53	0.83	1.90
II	0.44	0.78	1.86
III	0.46	0.82	1.88
IV	0.46	0.82	1.87

From Fig. 1–3 one can see the following favourable fact: Although the variation of the salt bridge solution and consequently that of the liquid junction potentials E_{j1} and E_{j2} exert a rather strong influence on the absolute values of $\log \gamma_{\text{In}^{3+}}$, they hardly influence the slopes of the curves. Calculating the difference quotients $\Delta \log \gamma_{\text{In}^{3+}}/\Delta m_s$ (for NaClO₄ only the lower, linear section of the curve was used) we obtain the results listed in Table 2. With the exception of electrolyte I combined with NaClO₄ all values conform well. Hence an important fact can be deduced: Though jumps of 10 mV and more can occur in liquid junction potentials when using various salt bridges, there is only little influence on the relative shift of the In^{3+} activity coefficient depending on the concentration of the supporting electrolyte. But just this shift is important for the interpretation of thermodynamical and structural properties of concentrated electrolyte solutions. Absolute values are of minor importance.

In addition, it must be emphasized that in comparison with the trivalent In^{3+} ion the conditions for bivalent and univalent ions are more favourable. An error in e.m.f. of 10 mV shifts the calculated activity coefficient of a trivalent ion by 0.32 orders. For a bivalent and a univalent ion these shifts are only of the orders 0.22 and 0.15, resp.

Now the influence of the cations of the supporting electrolytes on the In^{3+} activity coefficient will be discussed. $\log \gamma_{\text{In}^{3+}}$ calculated from the e.m.f.'s using saturated NaCl in the salt bridge is plotted in Fig. 4. The linear correlation between $\log \gamma_{\text{In}^{3+}}$ and m_s for LiClO₄ and Mg(ClO₄)₂ and the gentle curve for NaClO₄ correspond to the results obtained in earlier experiments for H^+ [11], Zn^{2+} and Cd^{2+} [12]. The slopes of the curves increase in the order $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+}$ corresponding to the increasing charge density of these ions. The enormous increase of the In^{3+} activity coefficient is remarkable. It is higher than that of all the cations hitherto investigated. We can be quite certain that this is caused by the trivalence of the In^{3+} -ion and hence by the strong dielectrical saturation of its hydration shell [2].

References

- [1] SCHWABE, K.: *Electrochim. Acta* **12** (1967) 67; *Cronache di Chimica* **24** (1969) 22; *Sitzungsber. Sächs. Akad. Wiss., Math.-nat. Klasse* **109** (1972) Heft 6; *Croatica Chim. Acta* **44** (1972) 127.
- [2] KELM, H., and K. SCHWABE: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **255** (1974) 475.
- [3] SCHWABE, K., H. KELM and CHR. QUECK: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **255** (1974) 1149.

- [4] SCHWABE, K.: *Elektrokhimiya* **13** (1977) 930.
- [5] SMITS, L. J. M., and E. M. DUYVIS: *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 2747.
- [6] SUKHOTIN, A. M., A. F. KAZANKINA and I. A. POVESHCHENKO: *Elektrokhimiya* **5** (1969) 114.
- [7] DURST, R. A., and D. N. HUME: *J. Electroanal. Chem.* **7** (1964) 248.
- [8] SUNDÉN, N.: *Z. Elektrochem.* **57** (1953) 100.
- [9] SCHWABE, K.: *pH-Meßtechnik* 4th Ed., Steinkopff, Dresden: 1976, p. 194.
- [10] COVINGTON, A. K., M. A. HAAKEM and W. F. WYNNE-JONES: *J. Chem. Soc.* **1963**, 4394.
- [11] SCHWABE, K.: *Österreich. Chemiker-Ztg.* **65** (1964) 339.
- [12] SCHWABE, K., W. HOFFMANN and R. SCHNOOR: *J. Electroanal. Chem.* **65** (1975) 199.

Chemistry Department, Faculty of Science, Benha University, Benha (Egypt)

Solvolysis rates in mixed organic solvents:

II. Kinetics of dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane by base in methanol/isopropanol mixed solvents

By M. A. Mousa¹, E. M. Diefallah, A. F. Shaaban and M. M. Azab

With 5 Figures and 2 Tables

(Received 15th October 1986;
in rev. version 8th September 1987)

Abstract

The kinetics of dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane by methoxide and isopropoxide ions in methanol-isopropanol solutions have been studied over the temperature range 30 to 50°C. The rate of the reaction is first order with respect to both the 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane and the methoxide or isopropoxide ion concentrations. When the concentration of methanol in the solvent is increased the rate constant of the dehalogenation reaction first increases to a maximum at about 0.1 methanol mole fraction, then decreases. The influence of solvent variation on reaction rate has been examined in terms of changes in the activation parameters. The results do not support any simple correlation between the macroscopic dielectric constant of the medium and the reaction rate constant. Solvent effects on the thermodynamic parameters which characterize the activation process (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) are discussed in terms of the electrostatic theory and on the basis of the change in the solvent structure.

Introduction

The solvolysis of many organic compounds has been studied in aqueous-organic mixed solvents by several investigators [1-11]. However, a limited number of kinetic studies has been done in mixed solvents of non-aqueous solution. In this paper we present a detailed study of the rates and mechanism of the dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane (TDE) by methoxide and isopropoxide ions in a series of methanol-isopropanol solutions. Such a study would provide more information about the role played by the solvent molecules in a mixture of organic solvents.

Experimental

Methanol and isopropanol used in this work were of analar grade. However, the alcohols were made drier, just prior to use, according to recommended procedures [12]. Isopropyl alcohol was more dehydrated by refluxing it with quicklime overnight and then distilled. The obtained alcohol was refluxed with anhydrous calcium chloride and then fractionally distilled. The middle fraction (with b.p. 82.5°C) was used to make all the solutions. While, methanol (A.R.) was made drier by refluxing it with Mg-wire

¹ M. A. MOUSA, Department of Chemistry, Centre of Science and Mathematics, P. O. Box 1070, Taif, Saudi Arabia.

for several hours, then distilled. The redistilled alcohol was allowed to stand on anhydrous magnesium sulphate overnight, then distilled. The middle fraction (with b.p. 65.0°C) was used to make the solutions.

1,1,1-Trichloro-2,2-diphenylethane (TDE) was prepared [13] through the reaction of chloral hydrate with benzene in the presence of sulphuric acid and the product was recrystallized twice from ethanol, m.p. 65°C. TDE was stored over P_2O_5 .

Reaction mixtures for kinetic measurements were prepared by the addition of the pre-determined amounts of sodium methoxide or sodium isopropoxide to each of methanol and isopropanol in order to give the required mole fractions of both solvents. A thermostated volume of the mixture was then added to a proper amount of TDE in order to give an equimolar concentration (0.1 molar) of TDE and the base. The reaction mixture was then shaken vigorously to complete the solvation of the TDE and then divided into equal portions in stoppered tubes. All the above processes were carried out in an ultrathermostate at the desired temperature. The rate of reaction was followed in the temperature range 30–50°C, using a titrimetric method by following the release of chloride ions according to Volhard's technique [14]. For testing the order of the reaction with respect to TDE and methoxide ion, the reaction was carried out at 0.5 methanol mole fraction using different concentrations of TDE (0.04–0.1 molar) and sodium methoxide (0.1–0.2 molar).

The product of dehydrochlorination reaction was isolated and recrystallized twice from ethanol. The common analysis (m.p., IR-, NMR-spectra and elemental analysis) showed that 1,1-dichloro-2,2-diphenylethene was the product formed in all investigated systems.

In order to check if the moisture affect our results we have followed the reaction spectrophotometrically at 0.5 methanol mole fraction and at 30°C under nitrogen atmosphere. The reaction was followed by following the disappearance of TDE-band at different time. The calculated specific rate constant using this method was good agreement with that found titrimetrically. This indicates that the moisture does not affect our results here.

Results and Discussion

The rate of the alkaline dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane (TDE) in methanol-isopropanol solutions showed first order with respect to both (TDE) and base concentrations. Figure 1 shows typical second-order plots obtained in methanol isopropanol solutions at 30°C. The rate constants were evaluated from the slopes of such linear plots; data obtained with different solvent compositions and at the several temperatures are listed in Table 1. At least three kinetic runs were performed at each combination of reaction temperature and solvent composition.

Figure 2 shows the effect of solvent composition on the rate constants. It can be seen that when the concentration of methanol in the solution is increased, the rate constant first increases to a maximum at about 0.1 methanol mole fraction, then decreases.

Table 1. Effect of temperature and solvent composition on the rate constant of the dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane by methoxide and isopropoxide ions in methanol/isopropanol solutions

Methanol mole fraction	Rate constant, $k \times 10^3$ ($\text{l mol}^{-1} \text{S}^{-1}$)			
	30.0°C	35.0°C	45.0°C	50.0°C
0.00	1.11 ± 0.05	2.22 ± 0.08	2.38 ± 0.14	5.95 ± 0.18
0.05	2.20 ± 0.09	2.97 ± 0.11	4.90 ± 0.12	6.75 ± 0.39
0.10	2.77 ± 0.14	3.88 ± 0.25	5.20 ± 0.24	8.33 ± 0.41
0.20	2.50 ± 0.10	3.70 ± 0.07	4.72 ± 0.18	7.29 ± 0.36
0.30	2.06 ± 0.11	3.40 ± 0.25	4.10 ± 0.24	6.38 ± 0.44
0.40	1.77 ± 0.04	2.77 ± 0.16	3.54 ± 0.09	5.83 ± 0.26
0.50	1.48 ± 0.10	2.35 ± 0.14	3.05 ± 0.06	5.00 ± 0.07
0.60	1.19 ± 0.04	2.08 ± 0.08	2.50 ± 0.07	4.35 ± 0.11
0.70	0.93 ± 0.02	1.66 ± 0.13	2.25 ± 0.13	3.88 ± 0.13
0.80	0.75 ± 0.03	1.15 ± 0.04	1.77 ± 0.04	3.33 ± 0.10
1.00	0.54 ± 0.03	0.72 ± 0.06	1.18 ± 0.01	2.60 ± 0.05

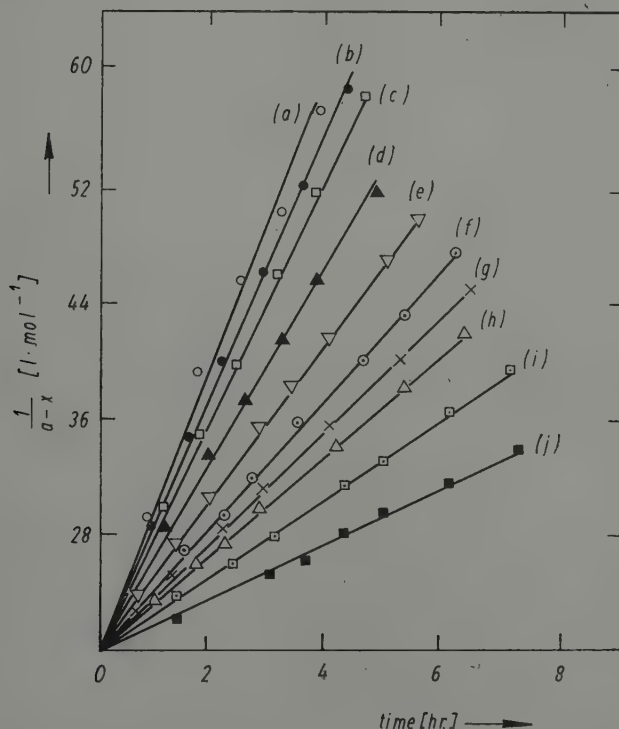


Fig. 1. Second order rate plots of the dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane at 30°C in methanol/isopropanol solvent mixtures.

Methanol mole fraction:

(a) 0.1; (b) 0.2; (c) 0.3; (d) 0.4; (e) 0.5; (f) 0.6; (g) 0.0; (h) 0.7; (i) 0.8; (j) 1.0

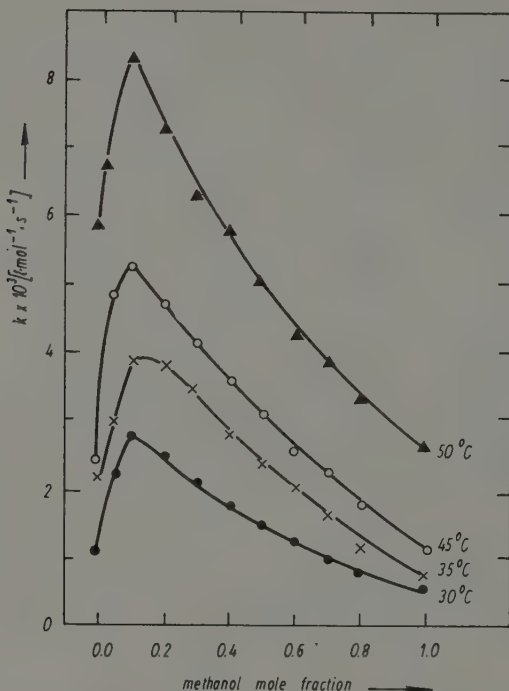
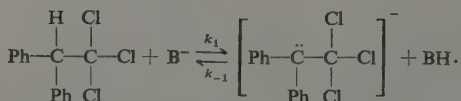
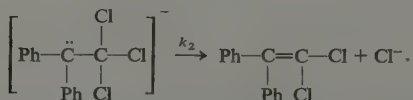


Fig. 2. Variation of the second order rate constant with solvent composition

The kinetics of the dehydrochlorination reaction of TDE in alcoholic solvents, using base induced medium suggest a bimolecular mechanism [15] in which the rate determining step is the formation of the carbanion



This is followed by a fast step of losing chloride ion



According to this mechanism the transition state is more polar than the reactants. Since, the dielectric constant, D , for methanol is greater than that for isopropanol [16] an increase in the concentration of methanol in the solution results in an increase in the

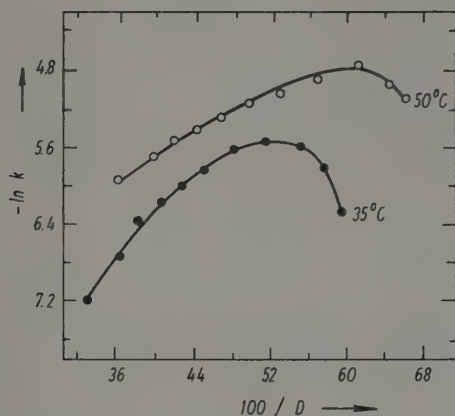


Fig. 3. Dependence of the second order rate constant on the dielectric constant of the medium

Table 2. Activation parameters (at 50.0°C) for the dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane in methanol/isopropanol solutions

Methanol mole fraction	E_a [kcal/mol]	ΔH [kcal/mol]	$-\Delta S$ [cal deg ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔG [kcal/mol]
0.00	13.24	12.59	30.07	22.31
0.05	10.89	10.25	36.75	22.12
0.10	9.70	9.06	40.36	22.10
0.20	9.18	8.54	42.21	22.18
0.30	9.40	8.76	42.01	22.34
0.40	9.80	9.29	40.42	22.33
0.50	10.50	9.86	38.91	22.43
0.60	10.81	10.16	33.78	22.58
0.70	12.31	11.66	33.78	22.58
0.80	13.27	12.62	31.21	22.70
1.00	14.11	13.46	29.22	22.90

polarity of the medium. This in turn leads to an even greater increase in the solvation of the more polar transition state relative to the less polar reactants. Thus the activation energy of the reaction decreases [17]. Therefore, an increase in the rate of the reaction due to an increase in the concentration of methanol in the solvent medium is expected. However, our results listed in Table 1 show a departure from this expectation. This may be attributed to a change in the structural stability of the solvent caused by a change in the solvent composition and/or to a preferential solvation of the activated complex by a single component of the solvent [18].

For reaction between an ion and a neutral molecule, as in our case, the simple electrostatic theory of medium effect shows a linear relation between $\ln k$ and $1/D$. However, our results show a non-linear relation between $\ln k$ and $1/D$, Fig. 3. From which it can be seen that in the range of 0.1–1.0 methanol mole fraction $\ln k$ -values increases

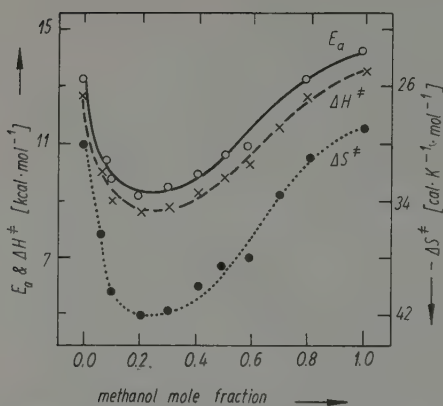


Fig. 4. Dependence of E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger on solvent composition

monotonously with decreasing the dielectric constant of the medium. For methanol mole fraction less than 0.1 the rate decreases with decreasing the dielectric constant. Our case is one of many cases where dielectric constant theory fails to predict the actual behaviour of polar reactions [19]. This confirms that the simple electrostatic theory is not sufficient to explain the solvent effect on some reaction kinetics.

The enthalpy, ΔH^\ddagger , and entropy, ΔS^\ddagger , of activation for the dehydrochlorination reaction were calculated making use of the transition state theory [20] and the results together with the energy of activation, E_a , and the free energy of activation, ΔG^\ddagger , are listed in Table 2. It is well known that the change in structure features surrounding the reacting and the transition state as well as the breaking of solvent structure during attainment of the transition state are specially influential in controlling the rate of reaction and hence the magnitude of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger of the activation of the reaction [21]. The variation of E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger with methanol mole fraction are shown in Fig. 4. From which it can be seen that when the concentration of methanol in the solvent mixture is increased, E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger first decrease to a minimum at about 0.2 methanol mole fraction, then increase.

However, the extremum behaviour in the activation parameters reflected a common solvent behaviour [10, 22]. The extrema are thought to reflect corresponding structural changes in binary mixtures [1]. In the investigated system it may be concluded that the extrema in the activation parameters could be taken to indicate the formation of highly structured clusters or possibly a critical solvent structure between methanol and isopropanol. The increase in the degree of structuredness in the isopropanol-rich solution also causes a decrease in reaction rate towards the pure isopropanol, due to extra energy needed to achieve the transition state during breaking of solvent structure.

The negative ΔS^\ddagger -values obtained in the investigated reaction indicates that the activated complex is relatively more ordered than the structure of the separated reac-

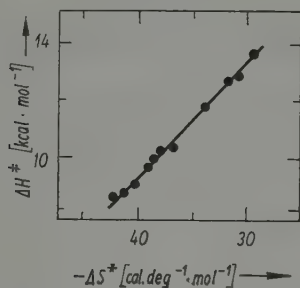


Fig. 5. A plot of ΔH^\ddagger vs. ΔS^\ddagger for the dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane in methanol/isopropanol solvent mixtures

tants. It can be seen from ΔS^\ddagger -values, Table 2, that the relatively more orderly activated complex appeared in the solutions at about 0.2 methanol mole fraction.

The free energy of activation ΔG^\ddagger , shows little changes with solvent composition. This is due to a linear compensation between ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger as can be shown from Fig. 5. This compensation effect is frequently the case for a given reaction investigated in a series of solvents [23] and is possible because there is a general tendency in solution for enthalpy and entropy to compensate each other, so that the net changes in free energy are much smaller. This behaviour was observed for other systems [10, 11, 18, 24] and is expected if the solvent constituents perform closely similar roles in the reaction [19].

References

- [1] ARNETT, E. M., W. G. BENTRUDE, J. J. BURKE and P. M. DUGGLEBY: *J. Amer. Chem. Soc.* **87** (1965) 1541; *Ibid.*: E. M. ARNETT, W. G. BENTRUDE and P. G. DUGGLEBY: **87** (1965) 2001.
- [2] AMIS, E. S., and J. E. HINTON: *Solvent effect on chemical phenomena*. Vol. I, New York/London: Academic Press 1973.
- [3] ABRAHAM, M. H.: *J. Chem. Soc. Perkins II*, **299** (1971).
- [4] HABBERFIELD, P., A. NUDELMAN, A. BLOOM, R. ROOM and P. STEINHERTZ: *Chem. Commun.* **194** (1968); P. HABBERFIELD, L. CLAYMAN, J. S. COOPER: *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969) 787.
- [5] PARKER, A. J.: *Chem. Rev.* **69** (1969) 1.
- [6] DIEFALLAH, E. M., and A. N. EL-NADI: *Can. J. Chem.* **56** (1978) 2053.
- [7] DIEFALLAH, E. M.: *Can. J. Chem.* **54** (1976) 1687.
- [8] ROBERTSON, R. E., and S. E. SUGAMORI: *Can. J. Chem.* **50** (1972) 1353.
- [9] KAMLET, M. J., M. E. JONES, R. W. TAFT and J. L. ABOUD: *J. Chem. Soc. Perkin II*, **342** (1979).
- [10] AZZAM, A. M., and E. M. DIEFALLAH: *Z. phys. Chemie (Neue Folge)* **91** (1974) 44.
- [11] MOUSA, M. M., A. ALY and A. HARFOUSH: *Acta Chim. Hung.* **119** (4) (1985) 363.
- [12] *Technique of Organic Chemistry* 2nd Ed. Vol. VII, Edited by A. WEISSBERGER, New York: Interscience 1965.
- [13] CHATTAWAY, F. D., and R. J. K. MUIR: *J. Chem. Soc.* **701** (1934).
- [14] VOGEL, A. I.: *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis* 2nd Ed. Longman's Green and Co. 1957.
- [15] MCLENNAN, D. J., and R. J. WONG: *J. Chem. Soc. Perkin II* (1972) 279; *Ibid.*: D. J. MCLENNAN and R. J. WANG (1974) 526, 974.

- [16] Handbook of Physics and Chemistry, 51st Ed., CRC Weast (1970).
- [17] INGOLD, C. K.: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, Chap. 7 (1953).
- [18] KHALIL, F. Y., and H. SADEK: Z. phys. Chemie (Neue Folge), **75** (1971) 308.
- [19] LEFFLER, J. E.: J. Org. Chem. **20** (1955) 1202.
- [20] LAIDLER, K. J.: Chemical Kinetics, 2nd Ed., Hill Book Co., New York 1965.
- [21] ROBERTSON, R. E., and S. E. SUGAMORI: J. Amer. Chem. Soc. **81** (1969) 7524.
- [22] HUNE, J. B., and R. WILLS: J. Amer. Chem. **85** (1963) 3650.
- [23] AZAB, M. M.: M. Sc. Thesis, Benha University, Benha (Egypt), (1985).
- [24] DIEFALLAH, E. M., M. A. MOUSA, M. A. ASHY and S. A. GOHNAIM: Z. phys. Chemie (Neue Folge) **115** (1979) 89.

(Als Manuskript gedruckt)

Sektion Chemie der Humboldt-Universität

Zum Substituenteneinfluß auf die UV-VIS-spektroskopischen Eigenschaften von Mono- und Bisaziden

Von E. Sauer, G. Schopf, K. Czarnetzki und J. Bendig¹

Mit 7 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 9. Juni 1988)

Abstract

The UV-VIS spectroscopic properties of three substituted 2,6-bis-[(azidophenyl)-methylene]-cyclohexanone, 17 substituted p-azidobenzalacetophenone and three substituted p,p'-diazidobiphenyls are reported. The influence of the substituents can be described by combination of the resonance and charge transfer model. Both electron donor and acceptor substituents shift the absorption maxima bathochromic.

1. Einleitung

Im UV- und sichtbaren Bereich absorbierende, mit hoher Quantenausbeute Nitrene bildende, und sich durch thermische Stabilität auszeichnende Azide gewinnen als aktinischer Bestandteil zunehmend Bedeutung für die Entwicklung neuer Photoresiste [1-5].

In der Mikrolithographie steht dabei die Aufgabe, in Ergänzung zu den bereits eingeführten Positivlacken [6] negativ arbeitende Resiste bereitzustellen, die eine vergleichbare Leistungsfähigkeit besitzen und entsprechend ihrer Spezifik [7] u. a. bei der lift-off-Technik [8] verwendet werden.

Auch für diese zu entwickelnden Negativlacke gilt dabei der allgemeine Trend in der Submicrometer-Lithographie, durch Verlegung des spektralen Arbeitspunktes in den Tief-UV-Bereich eine Steigerung der Auflösung zu erreichen [3, 4, 9]. Dies erfordert eine Anpassung der UV-VIS-spektroskopischen Resistparameter an die meist vorgegebenen Geräteparameter der Beleuchtungseinrichtung.

Als Orientierungsgröße hierfür gilt eine Extinktion der lithographisch genutzten Resistschicht von etwa 0,42 [10] bei einer der potentiellen Arbeitswellenlängen von 365 nm, 313 nm, bzw. 254 nm (HBO - Belichtung) oder im Falle der Excimerlaser-Lithographie [11] bei 308 (XeCl) bzw. 248 nm (KrF).

Da die absorptionsspektroskopischen Eigenschaften des Resistes wesentlich von den aktinischen Komponenten bestimmt werden, gilt es, Konzepte zu entwickeln, auf deren Grundlage u. a. die gezielte Beeinflussung der Absorptionsbandenlage eines Azides durch Substituenten möglich ist.

Im weiteren werden für die drei lithographisch interessanten Arylazide I, II und III der Substituenteneinfluß auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums untersucht und die beobachteten Effekte mit Hilfe der Korrelation mit dem Substituentenparameter σ^+ [12] beschrieben.

¹ E. SAUER, G. SCHOPF, K. CZARNETZKI und J. BENDIG, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Hessische Str. 1-2, Berlin, DDR-1040.

2. Ergebnisse

Azide und Bisazide der allgemeinen Formeln I, II und III (Schema 1, Tabelle I) werden für hochauflösende Negativ-Photoresiste in der UV-VIS- und in der Elektronenstrahlithographie eingesetzt. Alle Verbindungen sind durch eine intensitätsstarke Absorptionsbande im Bereich 294 ... 415 nm gekennzeichnet. Aus den Daten der Tabelle I ist für alle drei untersuchten Substanzklassen eine deutliche Abhängigkeit

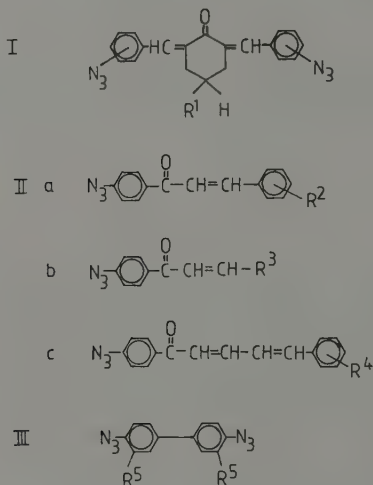


Tabelle 1. Spektroskopische (Methanol) und präparative Daten der untersuchten Verbindungen

Nr.	Formel/Substituenten	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Fp [°C]	Ausbeute [%]
1	I; p-N ₃ , R ¹ = CH ₃	360	38000	118–120	32
2	I; p-N ₃ , R ¹ = H	360	37000	144–147	32
3	I; m-N ₃ , R ¹ = H	325	37200	88– 92	56
4	IIa; R ² = H	325	37600	108–112	72
5	IIa; R ² = p-OCH ₃	360	37200	117–118	70
6	IIa; R ² = p-OCH ₂ C ₆ H ₅	330	36800	147–148	60
7	IIa; R ² = p-N ₃	348	38400	122–124	62
8	IIa; R ² = p-N(CH ₃) ₂	415	36000	120–121	48
9	IIa; R ² = p-CH(CH ₃) ₂	330	36800	118–121	56
10	IIa; R ² = p-Cl	330	38400	133–135	60
11	IIa; R ² = o-Br	330	28000	93– 95	40
12	IIa; R ² = m-Br	325	30000	127–132	60
13	IIa; R ² = p-Br	330	37600	144–147	60
14	IIa; R ² = m-NO ₂	325	30400	144–146	56

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Nr.	Formel/Substituenten	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Fp [°C]	Ausbeute [%]
15	IIa; R ² = p-NO ₂	330	32800	155-157	60
16	IIb; R ³ = Naphthyl-(1)	360	18000	96- 99	60
17	IIb; R ³ = Anthryl-(9)	412	16000	137-139	60
18	IIb; R ³ = Phenanthryl-(9)	360	12000	142-145	82
19	IIc; R ⁴ = H	356	35600	108-109	68
20	IIc; R ⁴ = p-OCH ₃	385	35600	144-146	72
21	III; R ⁵ = H	294	36500	125-127	60
22	III; R ⁵ = CH ₃	305	37400	88- 89	60
23	III; R ⁵ = OCH ₃	313	38200	72	60

der Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums vom elektronischen Charakter und der Position des Substituenten am Aromaten zur Azidgruppe erkennbar. Substituenten in m-Position zur Azidgruppe beeinflussen die Absorptionslage im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung kaum, Substituenten in o- bzw. p-Position bewirken dagegen einen starken Effekt, wobei insbesondere auf Substitution durch starke Donatoren wie im Falle der Verbindungen **5**, **7**, **8**, **16**, **17** und **20** verwiesen werden soll (vgl. Tab. 1).

Bei der Photolyse der 2,6-Bis-[(azidophenyl)-methylen]-cyclohexanon-(3)-Derivate **1** (**1-3**) erfolgt ein Abbau der langwelligeren Absorptionsbande. Exemplarisch sind die Bestrahlungsspektren der Verbindung **2** in den Abbildungen 1a, 1b und 1c dargestellt.

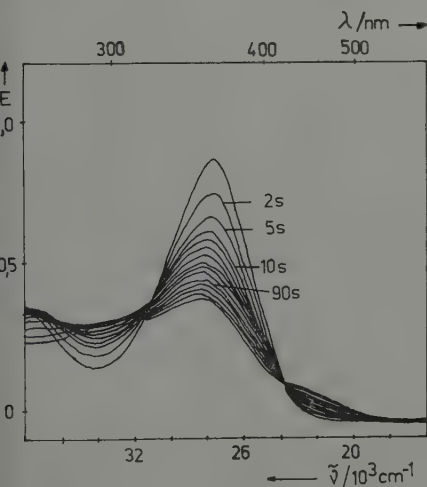


Abb. 1a.

Abb. 1a. Bestrahlungsspektren von **2**
(Methanol, aerob, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, $c = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$)

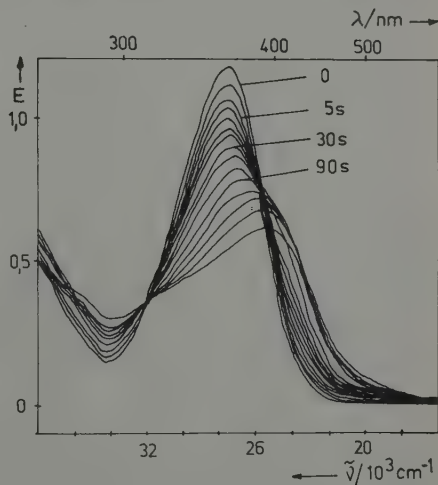


Abb. 1b.

Abb. 1b. Bestrahlungsspektren von **2**
(Methanol, anaerob, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, $c = 0,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$)

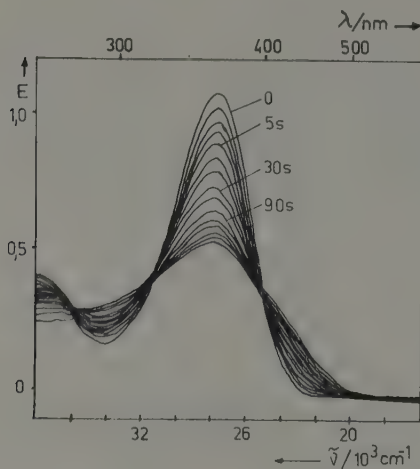


Abb. 1c. Bestrahlungsspektren von **2**
(Chloroform, anaerob,
 $\lambda_{\text{exo}} = 365 \text{ nm}$,
 $c = 0,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$)

Bis zu 20 s Bestrahlungszeit (Abb. 1a) verläuft die Photoreaktion spektroskopisch einheitlich, was durch Extinktionsdifferenzendiagramme belegt ist. Der in Abb. 1b bei Bestrahlung im Lösungsmittel Methanol unter anaeroben Bedingungen deutlich erkennbare bathochrome Bandenaufbau ist auf Dimerisierung der intermediär gebildeten Nitrene und Bildung von Azoderivaten zurückzuführen.

Unter aeroben Bedingungen (Abb. 1a) ist dieser bathochrome Bandenaufbau in alkoholischer Lösung vernachlässigbar gering. Trotz Sauerstoffausschlusses ist in Chloroform ebenfalls kaum ein bathochromer Bandenaufbau erkennbar (Abb. 1c).

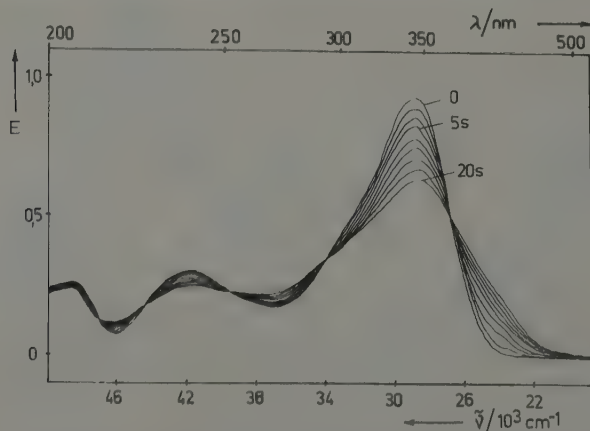


Abb. 2. Bestrahlungsspektren von **7**
(Methanol, anaerob, $\lambda_{\text{exo}} = 333 \text{ nm}$, $c = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$)

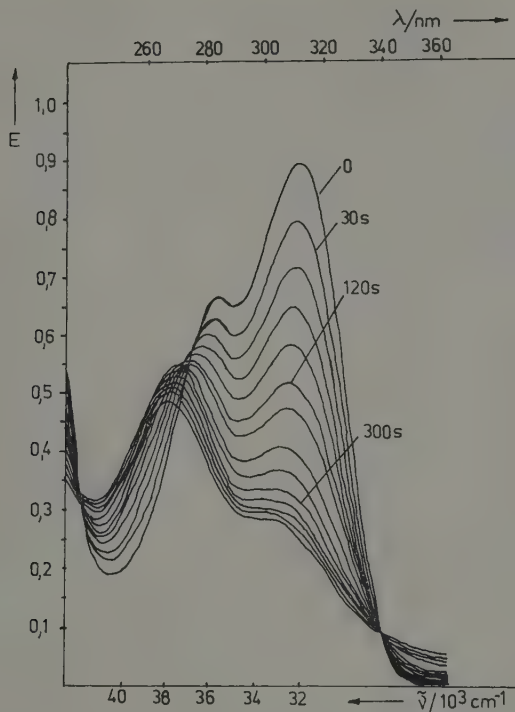


Abb. 3.
Bestrahlungsspektren von **23**
(Methanol, anaerob,
 $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$,
 $c = 0,375 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$)

Der exemplarisch aus der untersuchten Stoffklasse der Azidobenzylidenchalkone II gewählte Vertreter **7** zeigt ein analoges photochemisches Verhalten, einen geringfügigen bathochromen Bandenaufbau bei Belichtung unter anaeroben Bedingungen in Verbindung mit einem einheitlichen Verlauf der Photoreaktion bei Belichtungszeiten bis zu 20 s (Abb. 2). In der Abb. 3 sind die Bestrahlungsspektren von **23** dargestellt.

Für die Beurteilung der Eignung von Aziden bzw. Bisaziden als aktinische Komponente in Photolacken sind Informationen über deren thermische Beständigkeit notwendig. Die gefundenen Zersetzungstemperaturen liegen deutlich oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes. Abbildung 4 zeigt die Resultate der diesbezüglich durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen am Beispiel der Verbindung **23**.

3. Diskussion

Die Untersuchungen, insbesondere der Vergleich der Bestrahlungsspektren haben gezeigt, daß die Verbindungen **1** und **2** in ihrer photochemischen Reaktivität und in ihrem Absorptionsverhalten vergleichbar sind. Die Verbindungen weisen hohe Extinktionskoeffizienten auf (vgl. Tab. 1), was für lithographische Anwendungen günstig ist. Bei Photolyse ist der auf Dimerisierung von intermediär gebildeten Nitrenen zu Azoverbindungen begründete bathochrome Bandenaufbau unter anaeroben Bedingun-

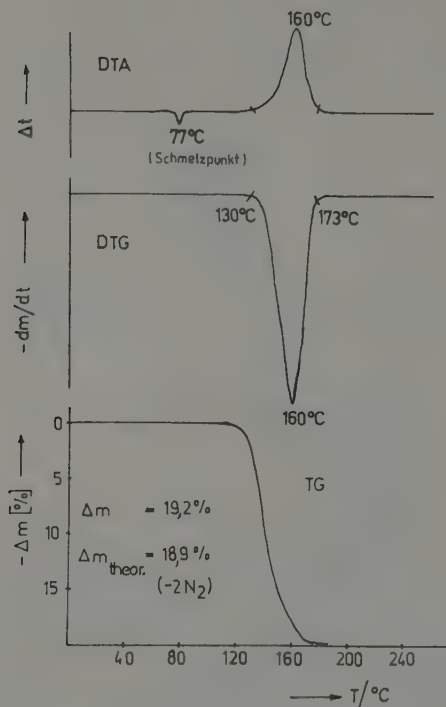


Abb. 4.
Derivatogramm der Verbindung 23

gen im Lösungsmittel Methanol (Abb. 1 b) stärker ausgeprägt, als unter aeroben Bedingungen (Abb. 1 a) bzw. bei Photolyse im Lösungsmittel Chloroform (Abb. 1 c). Die hier anhand der Verbindung 2 vorgestellten Ergebnisse sind exemplarisch, der gleiche Photolyseverlauf wurde für 1, 7 und weitere Vertreter der Serie II gefunden. Die Dimerisierung ist eine Reaktion der bei Belichtung gebildeten Triplett-Nitrene. Sauerstoff agiert als Triplett-Löcher.

Die Bandenlage des längstwelligen Absorptionsmaximums wird stark durch den elektronischen Charakter und die Position der Substituenten zur Azidgruppe beeinflusst (Tab. 1). Azidgruppen in p-Position (Verb. 1, 2) verschieben die Absorptionsbande bathochrom im Vergleich zu der m-substituierten Verbindung 3. Als Elektronendonatoren üben sie einen starken +M-Effekt aus. Für den Nachweis der Donatoreigenschaften der Azidgruppe an dem Chalkonsystem I wurden die UV-VIS-Spektren weiterer, anstelle der Azidgruppe andersartig substituierter Verbindungen untersucht. In der Abb. 5 ist die Korrelation der Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima mit den σ_p^+ -Werten [12] der verschiedenen substituierten Bischalkone dargestellt. Dabei wurden σ_p^+ -Werte von BROWN und OKAMOTO benutzt. Diese wurden für Verbindungen ermittelt, die eine zusätzliche Stabilisierung an einem positivierten Reaktionszentrum erfahren. Bei dem

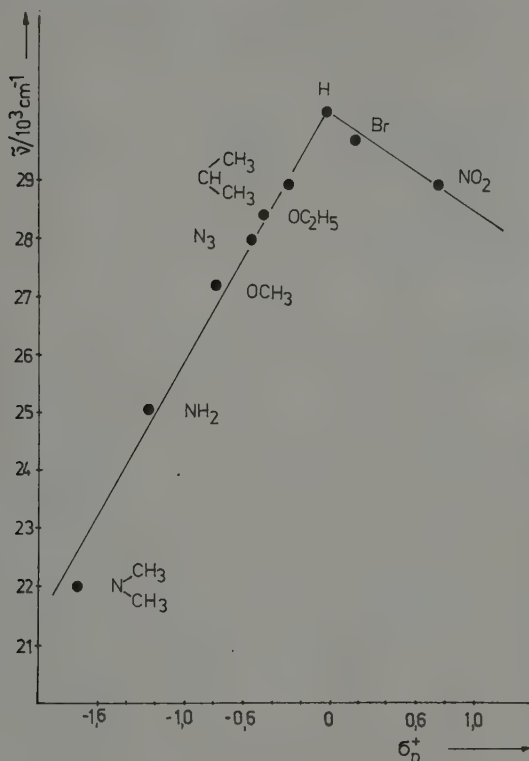
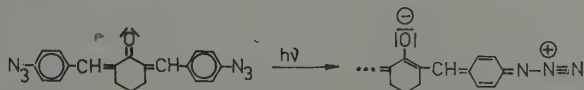


Abb. 5.

Korrelation der Wellenzahl des langwelligsten Absorptionsmaximums verschieden disubstituierter Chalkone (Serie I) mit den Substituentenkonstanten

vorliegenden Chalkonsystem wirkt die Carbonylgruppe als elektronegatives Zentrum. Eine Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und der Azidgruppe ist vorhanden [Gl. (1)].



Die Abweichung der experimentell gefundenen Hammett-Darstellung vom Linearverlauf, wie für das genannte *c* – *t*-Modell zu erwarten wäre, ist grundsätzlich durch zusätzliche Beteiligung von Resonanzstrukturen zu erklären. Die Charakterisierung der elektronischen Verhältnisse und in diesem Zusammenhang die Beschreibung des Substituenteneinflusses auf das Maximum der längstwelligsten Absorptionsbande der Chalkone ist weder ausschließlich mit dem *c* – *t*-Modell, noch mit dem Resonanzmodell möglich, beide den Modellen zugrunde liegende Effekte, der intramolekulare charge transfer und die Resonanzwechselwirkung sind überlagert. Dominant ist die Resonanzwechselwirkung. Bei Anregung erfolgt nur ein schwach ausgeprägter charge

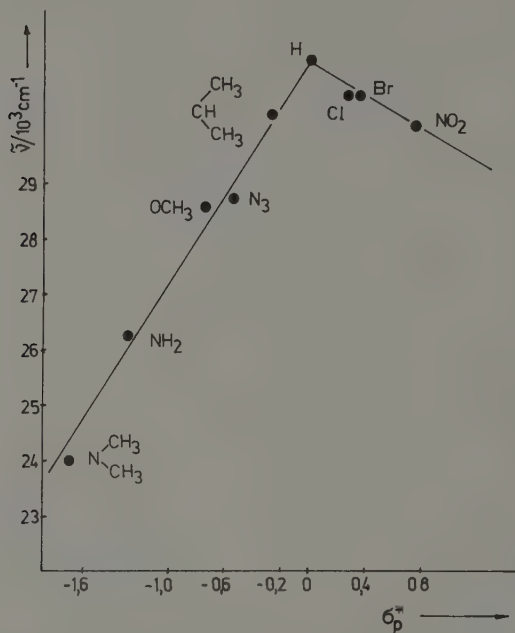


Abb. 6.
Korrelation der Wellenzahl des langwelligsten Absorptionsmaximums verschieden substituierter Chalkone (Serie II) mit den Substituentenkonstanten

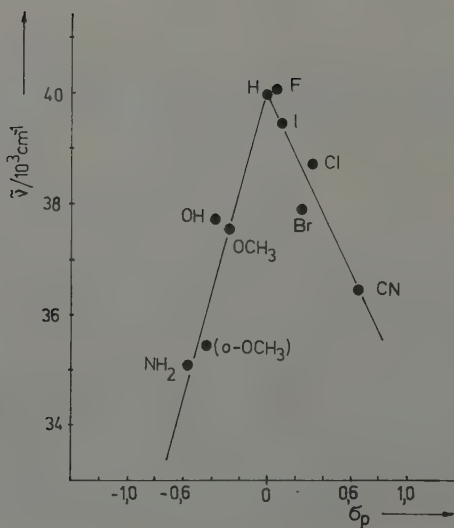
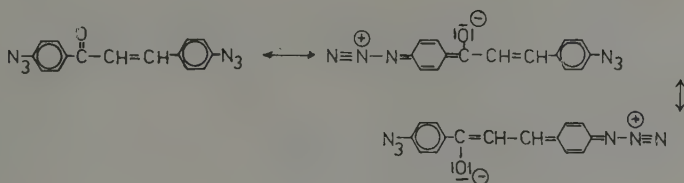


Abb. 7.
Korrelation der Wellenzahl des langwelligsten Absorptionsmaximums von Verbindungen der Serie III mit den Substituentenkonstanten

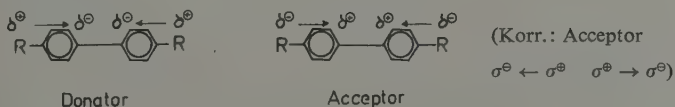
transfer [Gl. (1)], was sich auch durch einen geringen Lösungsmiteleinfluß auf die Absorptionsmaxima allgemein äußert.



Wie in Gl. 2 beschrieben, liegen für das Chalkonsystem II analoge Verhältnisse vor. Die für **7** ($R^2 = N_3$) ermittelten Absorptionsparameter korrelieren in analoger Weise mit den σ_p^+ -Werten (Abb. 6).

Zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse an den lithographisch interessanten Biarylsystemen (Serie III) war ebenfalls die Synthese und Untersuchung verschiedenartig substituierter Biaryle notwendig. Die Lage der längstwelligsten Absorptionsmaxima korreliert mit den Hammett'schen σ_p^+ -Werten (Abb. 7).

Im Unterschied zu den Chalkonsystemen ist in einem Biarylsystem kein Elektronen-acceptorzentrum wie die Carbonylgruppe vorhanden. Die disubstituierten p,p'-Biaryl-derivate sind symmetrische Moleküle, damit ist der Elektronentransfer bei Anregung weitgehend auf jeweils einen Teilchromophor lokalisiert. Die Donator- bzw. Acceptor-eigenschaften des Substituenten kommen damit vorwiegend innerhalb eines Ring-systems zur Wirkung (Schema 2).



Für die Beschreibung des Substituenteneinflusses auf den langwelligsten Übergang, der im Rahmen der Eielektronennäherung dem Übergang eines Elektrons vom über das ganze π -System delokalisierten HOMO in das LUMO zuzuordnen ist, sind demnach die Resonanzwechselwirkungen zwischen Substituent und π -System entscheidend. Auswirkungen eines intramolekularen charge transfers sind vernachlässigbar. Aus diesem Grunde werden bei Hammett-Korrelation zwei symmetrisch angeordnete Teilgeraden erhalten. Donatorsubstituenten verschieben die Absorptionsbande bathochrom in vergleichbarer Weise wie adäquat entgegengesetzt wirkende Acceptorsubstituenten. Den Hammett-Darstellungen ist der durch Substituentenvariation realisierbare Spektralbereich für das Absorptionsmaximum der untersuchten Stoffklassen zu entnehmen. Er beträgt

- I 325 ... 360 nm
- II 325 ... 415 nm
- III 294 ... 313 nm

Für den Einsatz der Verbindungen als aktinische Komponenten in der Photolithographie sind demnach Lichtquellen zu benutzen, die in diesem Spektralbereich über ausreichend intensive Emissionen verfügen.

Andererseits kann bei vorgegebener Lichtquelle anhand der jeweiligen Hammett-Korrelation die geeignete aktinische Komponente ausgewählt werden.

Beschreibung der Versuche

Synthesen der in Tab. 1 angeführten Verbindungen

Die Darstellung von **1** und **2** ist unter [13] beschrieben.

2,6-Bis-[(3-azidophenyl)-methyl]-cyclohexan (**3**)

2,5 g Cyclohexanon werden mit 2 g 33%iger NaOH, 2 ml Wasser und 28 ml Methanol versetzt. Es wird auf 40 °C im Wasserbad erwärmt und unter Rühren werden 8 g m-Aminobenzaldehyd-Hydrochlorid zugegeben. Nachdem 4h bei 40 °C gerührt wurde, wird das Chalkon nach dem Erkalten abgesaugt.

In einem Becherglas, welches in einer Kältemischung steht, werden zu 100 ml Wasser und 25 ml konzentrierter Salzsäure unter Rühren und Kühlen 8 g 2,6-Bis-[(3-amino-phenyl)-methyl]-cyclohexanon gegeben. Dann wird mit 2 g Natriumnitrit diazotiert. Anschließend wird filtriert und das eiskalte Filtrat wird mit einer Lösung von 2 g NaN_3 in 10 ml Wasser versetzt. Es wird noch 30 Minuten bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt. Das ausgefallene Bisazid wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

p-Azidobenzalacetophenone (**4-20**)

Die Verbindungen werden nach einem gemeinsamen Prinzip, der Kondensation verschieden substituierter Aldehyde an p-Azidoacetophenon, dargestellt.

p-Azidoacetophenon

27 g p-Aminoacetophenon werden in 100 ml 50%iger Salzsäure gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung werden innerhalb von 30 Minuten 13,8 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ml Wasser, zusetzt. Die rotbraune Diazoniumsalzlösung wird filtriert und anschließend unter Rühren portionsweise mit 13 g NaN_3 versetzt. Aus der anfangs klaren Lösung beginnt sich unter Schäumen das Azid abzuscheiden. Es wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Fp.: 40–41 °C Ausbeute: 90%

Kondensation

Es werden die Lösungen äquimolarer Mengen des p-Azidoacetophenons und des substituierten Aldehydes unter Zusatz von 33%iger Natronlauge bis zur deutlich basischen Reaktion vereinigt und 2 Stunden unter Lichtausschluß gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

p,p'-Diazidobiphenyl (**21**)

9 g Benzidin werden in 0,25 mol konz. HCl in Lösung gebracht und die Suspension des Diaminhydrochlorides wird mit 7 g Natriumnitrit, gelöst in 100 ml Wasser, diazo-

tiert. Die Diazoniumsalzlösung wird filtriert und das Filtrat wird unter Rühren mit 7 g NaN_3 in 100 ml Wasser gelöst, versetzt. Das ausgefallene Bisazid wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

p,p'-Diazido-m,m'-dimethoxybiphenyl (23)

45 g o-Dianisidin werden unter Rühren in 500 ml 50%iger HCl gelöst. Unter Eiskühlung werden aus einem Tropftrichter im Zeitraum von 2 Stunden langsam 26 g Natriumnitrit, gelöst in 200 ml Wasser, zugetropft. Es bildet sich eine tiefrot gefärbte Diazoniumsalzlösung. Die eiskalte Diazoniumsalzlösung wird filtriert. Zu dem Filtrat werden 25 g NaN_3 , gelöst in 250 ml Wasser, getropft. Nach 3stündigem Rühren wird das ausgefallene Bisazid abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

p,p'-Diazido-m,m'-dimethylbiphenyl (22) wird nach gleicher Vorschrift unter Einsatz von p,p'-Diamino-m,m'-dimethylbiphenyl dargestellt.

Die Identität der Verbindungen wurde mittels IR-, NMR- und Massenspektrometrie sowie durch C/H/N-Analyse nachgewiesen.

Spektroskopische und weitere Untersuchungen

Die Aufnahme der UV-Vis-Spektren erfolgte an einem UV-VIS-Specord (VEB Carl Zeiss Jena).

Die thermoanalytischen Untersuchungen (TG, DTG, DTA) wurden mit einem Derivatographen Q-1500 D (MOM Budapest) ausgeführt. Die Messungen erfolgten an Proben in Keramiktiegeln in statischer Luftatmosphäre bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Die Einwaage betrug 40 mg Azid, welche mit 1 g Aluminiumoxid verdünnt wurden.

Schrifttum

- [1] STEPPAN, H., G. BUHR und H. VOLLMANN: *Angew. Chem.* **94** (1982) 471.
- [2] THOMPSON, L. F., C. G. WILLSON und J. M. J. FRECHET: *Materials for Microlithography*, ACS Symp. Ser. 266 Washington, D. C., ACS 1984.
- [3] KOIBUCHI, S., A. ISOBE, D. MAKINO, M. HASHIMOTO und S. NONOGAKI: *SPIE* **539** (1985) 182.
- [4] NONOGAKI, S.: *Polym. J.* **19** (1987) 99.
- [5] UCHINO, S., T. IWAYANAGI, T. UENO, M. HASHIMOTO und S. NONOGAKI: *SPIE* **771** (1987) 11.
- [6] HANABATA, M., A. FURUTA und Y. UEMURA: *SPIE* **771** (1987) 85.
- [7] FEELY, W. E.: *SPIE* **631** (1986) 48.
- [8] SZE, S. M.: *Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York 1987.
- [9] BENDIG, J., W. BUCHWITZ, S. HELM und E. SAUER: *J. Inform. Rec. Mater.* **15** (1987) 229.
- [10] GUTIERREZ, A. R., und R. J. COX: *Polymer Photochemistry* **7** (1986) 517.
- [11] BENDIG, J.: *J. Inform. Rec. Mater.* **15** (1987).
- [12] BROWN, H., J. OKAMOTO: *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 4979.
- [13] SAUER, E., G. SCHÖPE, K. CZARNETZKI und J. BENDIG: *Z. Chem.* **27** (1987) 335.

Radiochemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay (India)

Kinetics of the Decomposition of Potassium bis(2-hydroxy isobutyrate)oxochromate(V) in Aqueous Perchlorate Solutions

By V. K. Rao, G. R. Mahajan, R. Veeraraghavan and P. R. Natarajan¹

With 4 Figures and 5 Tables

(Received 22nd September 1987)

Abstract

Potassium bis(2-hydroxy isobutyrate)oxochromate(V) decomposes to Cr(VI) and Cr(III) with a stoichiometry of 1 : 3 in aqueous solutions following first order path having two components. This ratio of reaction products could be accounted for by the assumption that the decomposition is due to two simultaneously occurring reactions—faster one being reduction to Cr(III) while the slower one is disproportionation to Cr(VI) and Cr(III) represented by $3 \text{ Cr(V)} \rightarrow 2 \text{ Cr(VI)} + \text{Cr(III)}$. In the presence of added ligand, (2-hydroxy isobutyric acid) decomposition of Cr(V) entirely proceeds by reduction to Cr(III) in which case the rate has been found to be inversely proportional to $[\text{HLig}^\ominus]$ and directly to $[\text{H}^\oplus]$. A mechanism involving the participation of partially protonated chelate $\{\text{Lig}^{2\ominus}\text{Cr}^\text{VO} \text{H}_2\text{O}(\text{HLig}^\ominus)\}$ in equilibrium with $(\text{Lig}^{2\ominus}\text{Cr}^\text{VO} \text{H}_2\text{O})^\ominus$ and HLig^\ominus has been proposed.

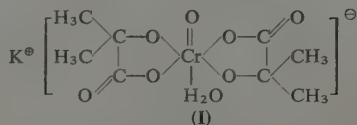
Introduction

The possible existence of chromium(V) as a transient species was predicted [1] nearly four decades ago and supported by subsequent investigations [2, 3]. Considerable interest has centred around chromium(V) in view of its importance in a variety of fields [4] such as synthetic organic chemistry, magneto chemistry, spectroscopy and biosystems besides its role in inorganic redox mechanisms. The first stable compound of Cr(V), viz. potassium bis(2-methyl 2-hydroxy butyrate)oxochromate(V) was isolated by KRUMPOLC and ROCEK only recently [5, 6]. A series of redox reactions have been investigated elaborately by GOULD et al. using this Cr(V) chelate [7]. It is reported [6] that in aqueous solutions chromium(V) disproportionates according to the reaction



The reaction is known [8] to be catalysed by a series of polyvalent metal ions, chief among them being $\text{Ce}^{3\oplus}$.

The present paper describes some of our observations on the behaviour of the chromium(V) complex (I) in aqueous perchlorate solutions in the pH range 3 to 4.5, which has been chosen in view of the optimum stability of the Cr(V) chelate under these conditions. At pH less than 3 and more than 4.5 the rate of decomposition of Cr(V) becomes quite fast.



¹ P. R. NATARAJAN, Radiochemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay-400085, India.

Experimental

Materials

Chemicals such as sodium perchlorate, perchloric acid used for adjusting the ionic strength (μ) were of A.R. grade. 2-Hydroxy isobutyric acid (Fluka supplied) was used as such. The preparation of the complex (I) when tried according to a method reported [6] (which requires a 24 hr interaction of the hydroxy carboxylic acid and $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in the mole ratio 6 : 1) resulted in a complex containing excess of Cr(VI). In an improved version developed by us, pure Cr(V) chelate could be isolated in less than 3 hrs by interacting the organic acid and highly pulverised K_2CrO_4 in a molar ratio of 10 : 1 in 20 ml of acetone. The chelate was subsequently recrystallised (by adding n-hexane), vacuum dried and stored at 0–5°C. The chelate has been found to be fairly stable (over a period of ≈ 3 months when stored at 0–5°C). The chelate was characterised by absorption spectra (an absorption maxima $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$, $\epsilon = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) which resembles that reported [5, 6] for Cr(V) and chemical analysis for H, C and Cr (Table 1). Iodometry was used for determining oxidising capacity of the complex. The e.s.r. spectrum of an aqueous solution of the chelate at room temperature had a sharp single line at $g = 1.978$ ($I = 0$ for ^{52}Cr) accompanied by hyperfine structure due to ^{53}Cr [$I = 3/2$, natural abundance 9.5%]. The spectrum is similar to that reported in literature [9] for Cr(V) solutions.

Table 1. Analytical data on the characterization of potassium bis-(2-hydroxy isobutyrate)-oxochromate(V)*

Element	Analysed (%)	Expected (%)
C	27.90	29.20
H	4.60	4.25
Cr	15.10	15.50

* 1) Carbon was analysed by converting to CO_2 .

2) Hydrogen was analysed by converting to H_2O .

3) Chromium was analysed by the following procedure:

Known quantity of the complex was decomposed in 1 M NaOH and chromium was converted to CrO_4^{2-} by H_2O_2 and the resulting Cr(VI) determined by red ox titrimetry and also by spectrophotometry ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon = 1310 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Rate measurements

Rates were determined by measuring the decrease of optical absorbance at 520 nm, an absorption maximum of the complex using Beckman DU-7 spectrophotometer in 'time-scan' mode in which absorbance can be measured at an interval of 1 min. μ was maintained at 0.5 M and pH was varied in the range 3 to 4.5 using desired concentrations of the hydroxy carboxylic acid and its sodium salt. Kinetic runs were carried out until 90% completion of the reaction. (The first order rate constants were obtained from

regression analysis of the data on $[\text{Cr(V)}]$ vs time profiles. $[\text{Cr(V)}]_t$ at a given time was calculated using the relations

$$[\text{Cr(V)}]_t = \frac{(I + R) OD_t - [\text{Cr(V)}]_i \{\epsilon_{\text{III}} + R\epsilon_{\text{VI}}\}}{(I + R) \epsilon_{\text{V}} - \{\epsilon_{\text{III}} + R\epsilon_{\text{VI}}\}} \quad (1a)$$

in the case of disproportionation and

$$[\text{Cr(V)}]_t = (OD_t - OD_\infty)/(\epsilon_{\text{V}} - \epsilon_{\text{III}}) \quad (1b)$$

for reduction to Cr(III) .

where R is the ratio of Cr(VI) to Cr(III) formed, $[\text{Cr(V)}]_i$ is the initial concentration and ϵ_{VI} , ϵ_{V} and ϵ_{III} are the molar extinction coefficients of Cr(VI) , Cr(V) and Cr(III) (which were determined to be $24 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $23 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectively) at the wavelength followed in the experiment (viz. 520 nm) and OD_t and OD_∞ are the absorbances at a time ' t ' and infinite time.

Stoichiometry and the nature of reaction products

The sum of the quantities of Cr(VI) and Cr(III) formed after completion of the reaction (as indicated by the absence of λ_{max} at 520 nm) was equal to the amount of Cr(V) taken initially. Cr(VI) at the end of the reaction was determined by measuring the absorbance at 350 nm ($\epsilon_{\text{VI}} = 1310 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 350 nm in the pH range and medium of investigation). To estimate independently Cr(III) , the product mixture (after completion of the reaction) was passed through an anion exchange column (Dowex 50X8, 100–200 mesh) where Cr(VI) was held up. The eluted Cr(III) was converted to $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ (by precipitation of the hydroxide and dissolution in 1 M HClO_4) and the absorbance at 572 nm ($\epsilon = 12,8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) was measured. The sum of concentrations of Cr(VI) and Cr(III) thus measured was found to be in agreement with that of Cr(V) taken initially within $\pm 5\%$. The nature of Cr(III) products formed in the reaction was examined by a cation exchange procedure similar to that reported [10]. Bulk fraction (≈ 0.9) of Cr(III) from the column could be eluted with 0.04 M HClO_4 while the rest with 2 M HClO_4 . The major fraction exhibited an absorption spectrum similar to that of a mono-chelated hydroxy carboxylato complex of Cr(III) of the type $(\text{Lig}^2\text{-Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4)^{\oplus}$. (See results and discussion part for details).

Results and Discussion

In aqueous solutions, Cr(V) chelate is known to disproportionate [6, 7] according to eq. (1) giving a stoichiometric ratio of Cr(VI) to Cr(III) as 2 : 1. However, in our study we observed that potassium bis(2-hydroxy isobutyrate)oxochromate(V) decomposes in the absence of the ligand (singly protonated isobutyrate ion represented as HLig^{\ominus} henceforth) to Cr(VI) and Cr(III) in the ratio of 1 : 3 (Table 2) and only to Cr(III) in presence of HLig^{\ominus} when $[\text{HLig}^{\ominus}]/[\text{Cr(V)}] > 1.0$ (Table 4).

Table 2. Ratios^a of Cr(VI) to Cr(III) in the decomposition of potassium bis(2-hydroxy isobutyrate) oxochromate(V) in aqueous solutions in the absence of the ligand^b H Lig[⊖]

Sr. No.	10 ³ [Cr(V)] _{taken}	10 ⁴ [H [⊖]]	10 ³ [Cr(VI)] _{obtained^d}	10 ³ [Cr(III)] _{obtained^c}	$\frac{[\text{Cr(VI)}]}{[\text{Cr(V)}]}$	$\frac{[\text{Cr(III)}]}{[\text{Cr(V)}]}$
1.	7.5	9.7	1.83	5.70	0.244	0.76
2.	7.5	2.20	1.87	5.63	0.249	0.75
3.	7.5	1.70	1.95	5.50	0.260	0.74
4.	7.5	1.69	1.90	5.55	0.253	0.74
5.	9.2	1.41	2.25	7.0	0.244	0.76

^a All concentrations are in molar units.^b The ligand H Lig[⊖] represents singly ionised isobutyric acid.^c Cr(V) is added as Potassium bis(2-hydroxy isobutyrate) oxochromate(V).^d Estimated by measuring absorbance at 350 nm. (See text.)^e Estimated by measuring the absorbance at 572 nm of Cr[H₂O]₆³⁺. (See text.)Table 3. Correlation between the rate constants (K_r and K_d) and the product distribution into Cr(III) and Cr(VI) $pH = 3.5; \mu = 0.5 \text{ M, Temp.} = 25^\circ\text{C}$

Sr. No.	[Cr(V)] _i $\times 10^3 \text{ M}^{-1}$	[Cr(III)] _f $\times 10^3 \text{ M}^{-1}$	[Cr(VI)] _f $\times 10^3 \text{ M}^{-1}$	K_r $\times 10^2 \text{ Min}$	K_d $\times 10^3 \text{ Min}$	[Cr(III)] _f	[Cr(V)] _i	[Cr(VI)] _f	[Cr(V)] _i
						Obtained	Calculated ^a	Obtained	Calculated ^b
1.	7.5	5.36	2.14	0.9	6.5	0.715	0.720	0.285	0.280
2.	7.67	5.53	2.14	1.22	8.35	0.721	0.729	0.279	0.271
3.	7.93	6.18	1.75	1.65	5.5	0.779	0.833	0.221	0.167

^a Calculated as $\frac{K_r + (K_d/3)}{K_r - K_d}$ ^b Calculated as $\frac{2K_d}{3(K_r + K_d)}$ Table 4. Variation of k_r^{obs} with [HLig[⊖]] (reduction process) $pH = 3.5, [\text{Cr(V)}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M, } \mu = 0.5 \text{ M, Temp.} = 25^\circ\text{C}$

Sr. No.	[HLig [⊖]] $\times 10^2 \text{ M}^{-1}$	$k_r^{\text{obs}} \times 10^3$	$k_r^{\text{obs}} \times 10^4$ Min	Remarks
1.	1.5	5.0	7.6	The product is only Cr(III)
2.	1.7	5.0	7.0	ib.
3.	2.0	5.0	4.0	ib.
4.	2.5	4.9	3.0	ib.

(a) Disproportionation to Cr(VI) and Cr(III) and reduction to Cr(III) in the absence of free ligand

Our observed stoichiometric ratio of nearly 1 : 3 in the absence of free ligand implies the formation of Cr(III) in amounts larger than that could be accounted for by disproportionation reaction alone. It is proposed that besides disproportionation reaction, simultaneously another reaction involving the reduction of Cr(V) to Cr(III) is also taking place under the conditions of investigation. This is supported by the kinetic profile of the decomposition which has two first order components (Fig. 1). The observed stoichiometry can be quantitatively explained by assuming one of the components k_r due to reduction and the other to disproportionation k_d . (Table 3).

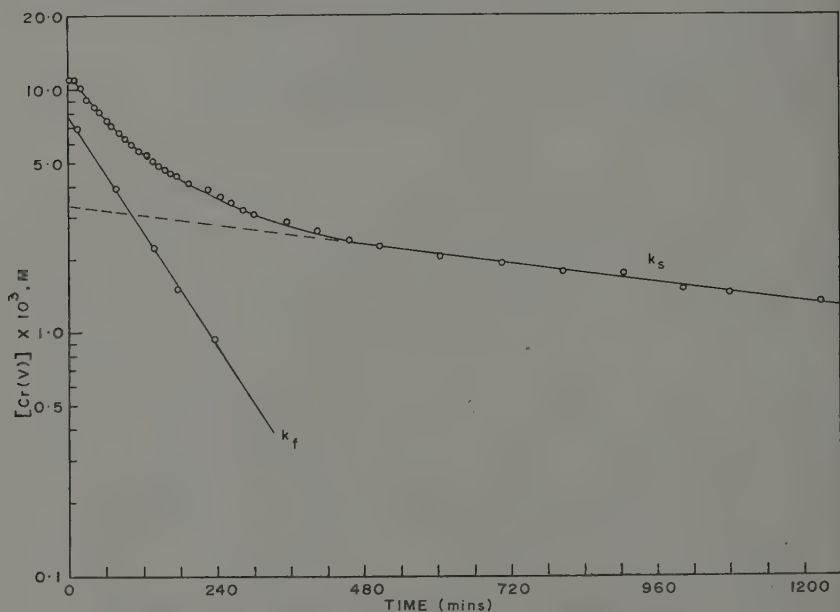


Fig. 1. Typical kinetic profile for the reduction—CUM—disproportionation of Cr(V)

The mechanism of disproportionation reaction is considered to be similar to that proposed by KRUMPOLC and ROCEK [6], namely



which gives a $[\text{Cr(VI)}]/[\text{Cr(III)}]$ ratio of 2 : 1.

(b) Reduction to Cr(III) in the presence of free ligand

The kinetic profile follows a first order path having two components (Fig. 2). While the specific rate of the faster component k_f^{obs} is independent of $[\text{HLig}^\ominus]$ but accelerated

by $[H^+]$, the slower component k_s^{obs} has been found to be retarded by $H\text{Lig}^-$ and accelerated by H^+ (Fig. 3, 4 and Table 4).

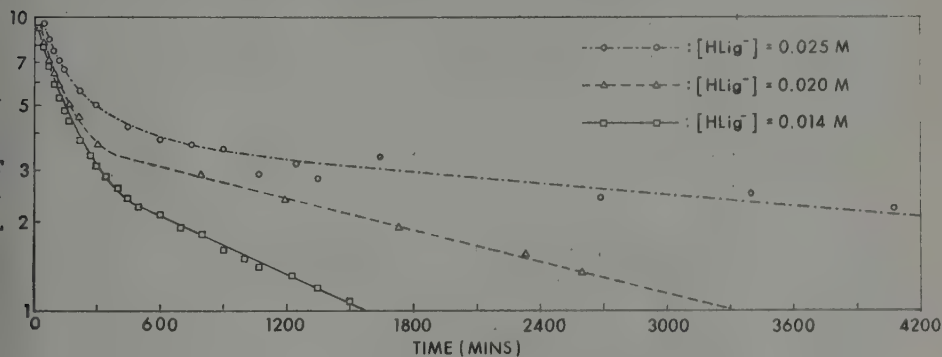


Fig. 2. A typical kinetic profile for the reduction of Cr(V) to Cr(III)

Within the concentration ranges studied, the rate of the slower reaction conforms to the expression

$$\text{Rate} = k_s^{\text{obs}} [\text{Cr(V)}]. \quad (4)$$

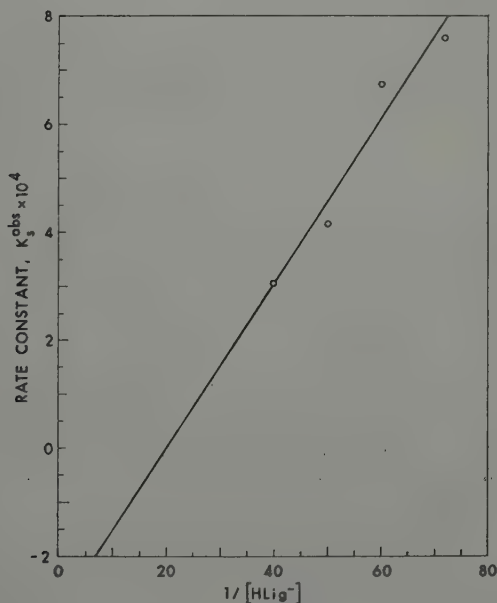


Fig. 3. Effect of $[H\text{Lig}^-]$ on the rate constant (slower component)

Table 5. Comparison of calculated k_s^{calc} with observed k_s^{obs} value for the reduction of potassium bis(2-hydroxy butyrate) oxochromate(V) monohydrate

$[\text{Cr(V)}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\mu = 0.5$, Temp. = 25°C

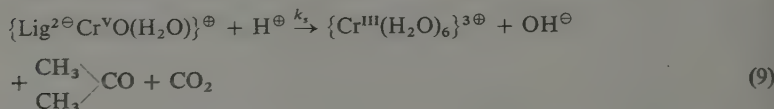
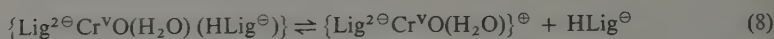
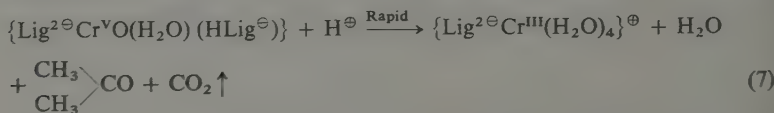
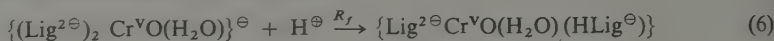
Sr. No.	$[\text{H}^\oplus] \times 10^4$	$[\text{HLig}^\ominus] \times 10^2$	$k_s^{\text{calc}} \times 10^4$	$k_s^{\text{obs}} \times 10^4$
1.	3.162	1.5	7.7	7.6
2.	3.162	1.7	6.4	7.0
3.	3.162	2.0	4.0	4.0
4.	3.162	2.5	2.6	3.0

The values of k_s^{obs} have been given in Table 5. The observed variation of k_s^{obs} with $[\text{H}^\ominus]$ and $[\text{HLig}^\ominus]$ has been found to follow the expression

$$k_s^{\text{obs}} = k_s^{\text{SP}} [\text{H}^\oplus] \left[\frac{a}{[\text{HLig}^\ominus]} - 1 \right] \quad (5)$$

where 'a' is a constant and k_s^{SP} is the first order specific rate constant. The values of 'a' and ' k_s^{SP} ', as deduced by unweighted least square analysis of the data on the dependence of k_s^{obs} on $\frac{1}{[\text{HLig}^\ominus]}$ at a given pH (3.5) have been found to be 5×10^{-2} and 0.955 respectively. Table 5 compares the observed rate constant (k_s^{obs}) with that calculated (k_s^{calc}) where a close agreement is obtained.

The following mechanism is proposed:



The direct dependence of the rate expression [eq. (5)] on $[\text{H}^\oplus]$ suggests the participation of partially protonated Cr(V) [eqs. (6) and (7)]. The term $1/[\text{HLig}^\ominus]$ implies a step involving the detachment of HLig^\ominus group [eq. (8)]. Equilibrium of this type and the formation of ketone (acetone in the present case) is known to exist in acidic solutions as reported by the recent study of BOSE et al. [10].

The mechanism suggested for the reduction of Cr(V) to Cr(III) is corroborated by the following observations:

(1) evolution of CO_2 (lime water test and titration) in amounts corresponding to $[\text{Cr(V)}]/[\text{CO}_2] \approx 1.0$.

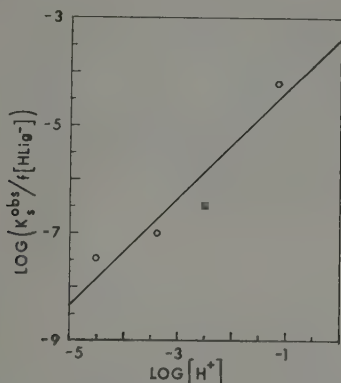


Fig. 4. Effect of $[H^+]$ on the rate constant. (Slower component)

(2) Cr(III) product formed showed a diffused band when loaded on a cation exchange column indicating the presence of more than one type of species [eqs. (7) and (9)]. Major fraction (≈ 0.9) of it could be eluted with dil. $HClO_4$ (0.04 M) from the column while the rest could be eluted with 2 M $HClO_4$. It is likely that the Cr(III) eluted (≈ 0.1) with stronger $HClO_4$ corresponds to that of $Cr(H_2O)_6^{3+}$ [eq. (9)]. It is of interest to note in this context that branching ratio of the slow component (k_s) in the biphasic kinetic curve (Table 4 and Fig. 2) leading to the formation of $Cr(H_2O)_6^{3+}$ also equals to ≈ 0.1 .

(3) The electronic spectrum of major fraction of Cr(III) [eq. (7)] has characteristics ($\lambda_{max1} = 565$ nm, $\epsilon_1 = 34$ M⁻¹ cm⁻¹, $\lambda_{max2} = 435$ nm, $\epsilon_2 = 46$ M⁻¹ cm⁻¹) similar to those ascribed [11] to monochelated hydroxy carboxylate Cr(III) complex of the type $\{Lig^{2-} Cr^{III}(H_2O)_4\}^{\oplus}$.

Acknowledgements

The authors wish to express their sincere thanks to Prof. E. S. GOULD of Kent State University, U.S.A. for his valuable comments during the preparation of the manuscript.

The authors wish to express their thanks to Dr. R. M. IYER, Director, Chemical Group for his interest in the work.

Thanks are also due to Dr. M. D. SASTRY and SHRI R. M. KADAM for recording the e.s.r. spectra. The help rendered by Dr. M. S. NAGAR in the determination of carbon and hydrogen contents in the complex is acknowledged.

References

- [1] WATANABE, W., and F. H. WESTHEIMER: J. Chem. Phys. **17** (1949) 61.
- [2] RAO, V. K.: Studies in the complexation of chromium by EDTA, Ph. D. Thesis, Andhra University, Waltair 1968.
- [3] RAO, V. K., and M. N. SASTRI: Proc. of DAE Symp. on Nucl. and Radiochemistry, Poona 1967.
- [4] See for example (1) KRUMPOLC, M., and J. ROCEK: J. Inorg. Chem. **24** (1985) 617, (b) SAMSEL, G. G., K. SRINIVASAN and J. K. KOCHI: J. Amer. Chem. Soc. **24** (1985) 617, (c) BORROWONCI, R., L. OBEARI and P. DAY: J. Amer. Chem. Soc., Farad. Trans. **2** (1979) 75, 401, (d) ROY, A., and K. NAG: J. Inorg. Chem. Nucl. Chem. **40** (1978) 1501.

- [5] KRUMPOLC, M., B. G. DE BOER and J. ROCEK: *J. Amer. Chem. Soc.* **100** (1978) 145.
- [6] KRUMPOLC, M., and J. ROCEK: *J. Amer. Chem. Soc.* **101** (1979) 3206.
- [7] GOULD, E. S.: *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 66. See also the references cited therein.
- [8] RAJASEKAR, N., and E. S. GOULD: *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3798.
- [9] (a) KON, H.: *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **35** (1961) 2054, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25** (1963) 933, (b) GARIFYANOV, N. S., and N. F. USACHEVA: *Doklad. Akad. Nauk SSSR* **145** (1962) 565.
- [10] BOSE, R. N., V. D. NEFF and E. S. GOULD: *Inorg. Chem.* **25** (1986) 165.
- [11] SRINIVASAN, V. S., and E. S. GOULD: *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3176.

Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg

Kinetische Untersuchungen zur Methanolyse von AcetalenVon P. Claus¹, T. Berndt² und K. Scherzer²

Mit 4 Abbildungen und 8 Tabellen

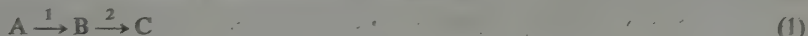
(Eingegangen am 6. Juli 1988;
in rev. Fassung am 3. Februar 1989)**Abstract**

It has been shown that the acid-catalyzed methanolysis of the diethylacetals $RCH(OEt)_2$ of acetaldehyde ($R = CH_3$), propionaldehyde ($R = C_2H_5$), butyraldehyde ($R = C_3H_7$) and caprylaldehyde ($R = C_7H_{15}$) at temperatures between 283 and 318 K proceeds as a consecutive reaction involving a reversible second step. The pseudo first order rate constants of the three reaction steps, their activation parameters and equilibrium constants were estimated by measuring the concentration-time-curves of starting product, intermediate and final product and using a large excess of methanol. There is a linear dependence between rate constants of methanolysis and concentration of the catalyst.

Einleitung

Die Methanolyse von Acetaldehyddiethylacetal wurde erstmals von JUVET und CHIU [1] kinetisch untersucht. Darüber hinaus sind in [2] Geschwindigkeitskonstanten bei nur einer Temperatur (298 K) bestimmt worden.

Andererseits wird für die studentische Ausbildung die stufenweise Methanolyse als Modell einer einfachen Folgereaktion 1. Ordnung



empfohlen [2, 3], obwohl die Reaktion prinzipiell umkehrbar ist.

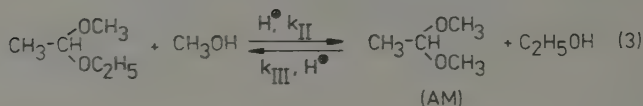
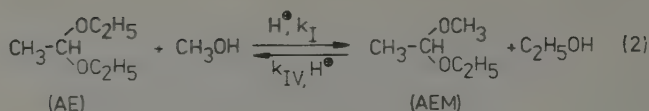
In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die Methanolyse von Acetalen systematisch studiert. Die Untersuchungen sind auf die Diethylacetale von Propion-, Butyr- und Caprylaldehyd ausgedehnt worden. Die Variation der Versuchsbedingungen (Säure- und Methanolkonzentration, Temperatur) und die gaschromatographische Erfassung aller Ausgangs-, Zwischen- und Endstoffe gestattet eine sorgfältige Analyse und kinetische Modellierung des Gesamtprozesses sowie Aussagen über Gleichgewichte, Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter. Das Formelschema 1 gibt die prinzipiell möglichen Reaktionsschritte der Folgereaktion, dargestellt am Beispiel des Acetaldehyddiethylacetals an Schema; s. S. 1206.

Experimentelles

Die durch Salzsäure katalysierte Methanolyse wurde mit den Diethylacetalen des Acetaldehyds (AE), n-Propionaldehyds (PE), n-Butyraldehyds (BE) und n-Caprylaldehyds (CE) bei Temperaturen von 283 ... 318 K durchgeführt. Ausgehend von einer

¹ Dr. rer. nat. PETER CLAUS, Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

² TORSTEN BERNDT und Prof. Dr. KLAUS SCHERZER, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, Otto-Nuschke-Straße, Merseburg, DDR-4200.



Schema 1

$4 \cdot 10^{-3}$ molaren HCl-Lösung in wasserfreiem Methanol wurden für eine Reihe von Experimenten jeweils 25 ml dieses Gemisches und 10 ml des Acetals im Thermostaten bei der entsprechenden Versuchstemperatur getrennt 20 min temperiert und dann vereinigt (Beginn der Zeitmessung). Die Anfangskonzentrationen betrugen $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MeOH}]_0 = 17,55$ mol/l und $[\text{Acetal}]_0 = 1,98$ mol/l (Verhältnis $[\text{MeOH}]_0/[\text{Acetal}]_0 = 8,86$). Im Falle des AE wurde außerdem der Einfluß der Säurekonzentration (bei 298 K und unter Konstanz der übrigen Versuchsbedingungen) mit $[\text{HCl}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l und $[\text{HCl}]_0 = 8,33 \cdot 10^{-4}$ mol/l sowie der Einfluß der Methanolkonzentration untersucht. Die Reaktion wurde in den einzelnen Proben durch Zugabe von 3 Tropfen konz. Ammoniaklösung und Kühlung auf 273 K gestoppt. Die sofortige Analytik erfolgte gaschromatographisch unter Verwendung eines FID. Als Trennsäulen dienten 5% Apiezon L/Porolith (3 m) bei 333 K (AE, PE), 373 K (BE) und 458 K (CE) sowie 5% SE 30/Chromaton N-Super (6 m) bei 328 K zur Trennung von Methanol und Ethanol. Die verwendeten Diethylacetale wurden aus den entsprechenden frisch destillierten Aldehyden und Ethanol unter Zusatz von wasserfreiem Calciumchlorid nach einer modifizierten Literaturvorschrift [4] in Ausbeuten von 50 bis 70% synthetisiert. Die Siedepunkte betragen: K_p (AE) = 374 ... 376,5 K, K_p (PE) = 395 ... 397 K, K_p (BE) = 414 ... 417 K und $K_{p_{15}}$ (CE) = 384 ... 386 K und entsprechen den Literaturangaben [5].

Die Reinheit der synthetisierten Acetale wurde gaschromatographisch auf gepackten Trennsäulen und unter Einbeziehung der GC-MS-Kopplung (Kapillarsäule, 30 m Länge, 0,3 mm Innendurchmesser, mit SE 30) zu 99,6% (AE), 97% (PE), 98% (BE) und 95% (CE) ermittelt.

Die quantitativen Auswertungen der Experimente liefern zunächst die Peakflächen A_i von Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukt als Funktion der Zeit, die unter Verwendung in Tab. 1 aufgeführten substanzspezifischen Korrekturfaktoren sf_i (Bezugsbasis: Stoffmenge) mit der Stoffmenge entsprechend den Gleichungen

$$n_i = A_i sf_{i|AE}^{(n)} sf_{AE}^{(n)} \quad (4)$$

$$\sum n_i = \sum (A_i sf_{i|AE}^{(n)} sf_{AE}^{(n)}) \quad (5)$$

verbunden sind. Unter der Voraussetzung, daß das Volumen konstant und die Summe der Konzentrationen $\sum c_i$ gleich der Anfangskonzentration c_0 des jeweiligen als Aus-

gangsstoff verwendeten Diethylacetals ist, folgt

$$x_i = \frac{c_i}{\sum c_i} = \frac{c_i}{c_0} = c_{i,\text{red}} \quad (6)$$

Tabelle 1. Verwendete relative substanzspezifische^a Flächenkorrekturfaktoren [Bezugsbasis: Stoffmenge (*n*)]

Acetal ^b <i>i</i>	$sf_{i/AE}^{(n)}$
AE	1,0000
AEM	1,3312
AM	1,9969
PE	0,7987
PEM	0,9984
PM	1,3312
BE	0,6656
BEM	0,7987
BM	0,9984
CE	0,4000
CEM	0,4444
CM	0,5000

^a $sf_{EtOH/MeOH}^{(n)} = 0,436$

$sf_{AE}^{(n)} = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 (\pm 2,2\%)$

^b Bezeichnung der Acetale: E.. Diethylacetal, EM.. Ethylmethylacetal, M.. Dimethylacetal von Acetaldehyd (A), Propionaldehyd (P), Butyraldehyd (B) und Caprylaldehyd (C)

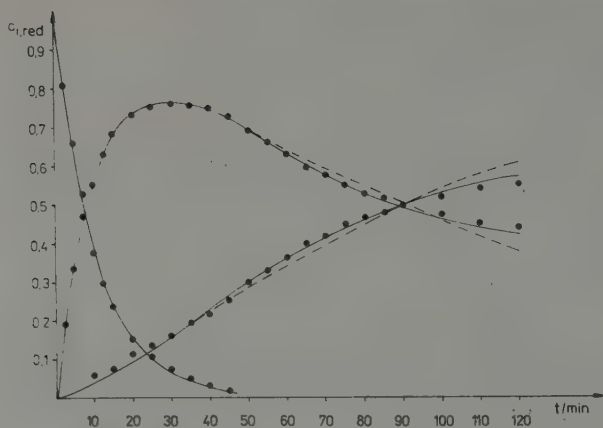
Ergebnisse und Diskussionen

Methanolyse von AE: In den Abb. 1–3 sind die experimentell erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verläufe für die Methanolyse von AE bei 298 K und 3 verschiedenen Katalysatorkonzentrationen dargestellt: Während bei $[HCl]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ der Verlauf bis zum letzten Meßpunkt nach 120 min dem einer einfachen Folgereaktion ähnelt (Abb. 1), liefert der Übergang zu höheren Säurekonzentrationen Meßkurven, die vermuten lassen, daß in einer reversiblen Reaktion die Konzentrationen von Zwischen- (AEM) und Endprodukt (AM) einem Gleichgewichtswert zu streben. Außerdem wird mit steigender HCl-Konzentration der Zeitpunkt, bei dem die Konzentration von AEM das Maximum erreicht (t_{max}), zu kleineren Zeiten hin verschoben.

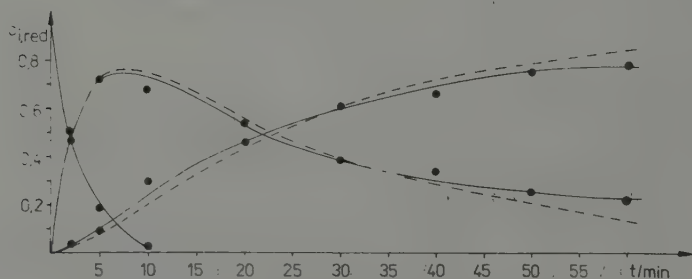
Die gesonderte experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten gemäß Gl. (7) und (8) durch die quantitative Analyse aller dafür notwendigen Komponenten (vgl. Tab. 2),

$$K_{c(I,IV)} = \frac{[AEM]_{\text{eq}} [EtOH]_{\text{eq}}}{[AE]_{\text{eq}} [MeOH]_{\text{eq}}}, \quad (7)$$

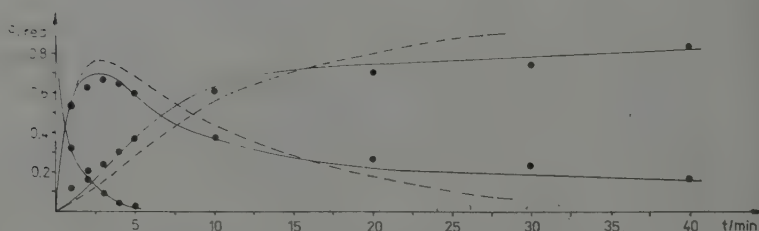
$$K_{c(II,III)} = \frac{[AM]_{\text{eq}} [EtOH]_{\text{eq}}}{[AEM]_{\text{eq}} [MeOH]_{\text{eq}}}, \quad (8)$$

Abb. 1. Methanolyse von AE bei 298 K und $[\text{HCl}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

- experimenteller Wert
- Modellierung mit $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$
- Modellierung mit $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$

Abb. 2. Methanolyse von AE bei 298 K und $[\text{HCl}]_0 = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

- experimenteller Wert
- Modellierung mit $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$
- Modellierung mit $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$

Abb. 3. Methanolyse von AE bei 298 K und $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

- experimenteller Wert
- Modellierung mit $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$
- Modellierung mit $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$

Tabelle 2. Untersuchungen zum Gleichgewicht (298 K)

Reaktionsbedingungen	Anzahl der Bestim- mungen	$[AE]_{red}$	$[AEM]_{red}$	$[AM]_{red}$	$\frac{[EtOH]}{[MeOH]}$
$[HCl]_0 = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ $[MeOH]_0/[AE]_0 = 8,84$	6	0,0125 $\pm 0,0009$	0,1950 $\pm 0,0082$	0,7925 $\pm 0,0084$	0,399 $\pm 0,045$
$[HCl]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ $[MeOH]_0/[AE]_0 = 8,84$	9	0,0116 $\pm 0,0013$	0,2004 $\pm 0,0069$	0,7880 $\pm 0,0074$	0,367 $\pm 0,071$

liefert für 298 K folgende Daten:

$$K_{c(I,IV)} = 6,28 \pm 0,91, \quad K_{c(II,III)} = 1,53 \pm 0,17, \quad (9)$$

In Gl. (7) bzw. (8) wurden die Konzentrationen unter der Voraussetzung, daß sich die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Acetale einerseits und der Alkohole andererseits nicht wesentlich unterscheiden, statt der Aktivitäten verwendet. Aus einer Arbeit von JUVET und CHIU sind Werte von 4,65 für $K_{c(I,IV)}$ und 1,01 für $K_{c(II,III)}$ bekannt [1].

Die ermittelten Daten belegen, daß

- das in Reaktionsgleichung (2) formulierte Gleichgewicht zwischen AE und AEM weit auf der Seite von AEM (Zwischenprodukt) liegt und somit aufgrund der sehr kleinen Gleichgewichtskonzentration von AE die Rückreaktion (IV) praktisch vernachlässigt werden darf und
- das Gleichgewicht zwischen AEM und AM [Reaktionsgleichung (3)] bei der kinetischen Analyse berücksichtigt werden muß,

Daraus folgt, daß die Methanolyse von AE offensichtlich als Folgereaktion mit nachgelagertem Gleichgewicht verläuft. Berücksichtigt man, daß im Reaktionsablauf zunächst eine Protonierung des Sauerstoffatoms des jeweiligen Acetals erfolgt (Bildung von AEH^+ , $AEMH^+$ und AMH^+) und diese protonierten Formen der Acetale mit dem Alkohol reagieren, so gelten folgende differentielle Zeitgesetze:

$$-\frac{d[AE]}{dt} = k_I[AEH^+][MeOH], \quad (10)$$

$$+\frac{d[AEM]}{dt} = k_I[AEH^+][MeOH] - k_{II}[AEMH^+][MeOH] + k_{III}[AMH^+][EtOH], \quad (11)$$

$$+\frac{d[AM]}{dt} = k_{II}[AEMH^+][MeOH] - k_{III}[AMH^+][EtOH]. \quad (12)$$

Durch Substitution der Konzentrationen der protonierten Acetalformen in den Gl. (10) bis (12) durch die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten der Protonierungsschritte

$$K_{c(A)} = \frac{[AEH^+]}{[AE][H^+]}, \quad K_{c(B)} = \frac{[AEMH^+]}{[AEM][H^+]}, \quad K_{c(C)} = \frac{[AMH^+]}{[AM][H^+]} \quad (13)$$

und unter Berücksichtigung, daß die Reaktion in einem großen Überschuß an Methanol und bei einer konstanten HCl-Katalysatorkonzentration durchgeführt wurde, sowie unter der experimentell bestätigten Annahme, daß stets $[\text{EtOH}] > [\text{AM}]$ ist, lassen sich die differentiellen Zeitgesetze zu den Gln. (14) bis (16) vereinfachen,

$$-\frac{d[\text{AE}]}{dt} = k_1[\text{AE}], \quad (14)$$

$$+\frac{d[\text{AEM}]}{dt} = k_1[\text{AE}] - k_2[\text{AEM}] + k_3[\text{AM}], \quad (15)$$

$$+\frac{d[\text{AM}]}{dt} = k_2[\text{AEM}] - k_3[\text{AM}], \quad (16)$$

in denen k_1, k_2, k_3 Pseudogeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung darstellen:

$$k_1 = k_{\text{I}}[\text{MeOH}] [\text{H}^+] K_{\text{c(A)}}, \quad (17)$$

$$k_2 = k_{\text{II}}[\text{MeOH}] [\text{H}^+] K_{\text{c(B)}}, \quad (18)$$

$$k_3 = k_{\text{III}}[\text{EtOH}] [\text{H}^+] K_{\text{c(C)}}. \quad (19)$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten dieser Folgereaktion mit nachgelagertem Gleichgewicht entsprechend dem Schema



ist jetzt mit den integrierten Zeitgesetzen

$$[\text{AE}]_{\text{red}} = \exp(-k_1 t), \quad (21)$$

$$[\text{AEM}]_{\text{red}} = k_3/(k_2 + k_3) [1 - \exp(-(k_2 + k_3)t)] + (k_1 - k_3)/(k_2 + k_3 - k_1) [\exp(-k_1 t) - \exp(-(k_2 + k_3)t)], \quad (22)$$

$$[\text{AM}]_{\text{red}} = 1 - [\text{AE}]_{\text{red}} - [\text{AEM}]_{\text{red}} \quad (23)$$

möglich.

Zu diesem Zweck wurde das Rechenprogramm „NUMKIN“ geschrieben, das auf einer nichtlinearen Regression unter dem Kriterium der Minimierung der Fehlerquadratsumme aller Konzentrations-Zeit-Funktionen beruht. Als Programmiersprache wurde „TURBO-PASCAL“, als Rechner ein PC 1715 verwendet.

Die Anwendung von „NUMKIN“ erfordert die Bereitstellung der experimentell erhaltenen Peakfläche-Zeit-Wertepaare von Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukt, der substanzspezifischen Flächenkorrekturfaktoren und die Vorgabe der Auswertevariante (Folgereaktion mit oder ohne reversible Schritte). Die Modellierung mit „NUMKIN“ liefert neben den Pseudogeschwindigkeitskonstanten k_1, k_2 und k_3 auch die Fehlerquadratsumme als Gütekriterium. In Abhängigkeit von der Anzahl der Meß-

punkte beträgt die Rechenzeit 1 .. 3 min. Für die Zeit t_{\max} , bei der das Zwischenprodukt in maximaler Konzentration vorliegt, liefert Gl. (22) mit $d[\text{AEM}]_{\text{red}}/dt = 0$ die Beziehung

$$k_1 t_{\max} = \ln \frac{k_2/k_1}{1 - k_3/k_1} (k_2/k_1 + k_3/k_1 - 1)^{-1}. \quad (24)$$

Die maximale Konzentration des Zwischenproduktes kann dann mit Gl. (22) berechnet werden.

In Tab. 3 sind die aus der Modellierung der Methanolyse von AE erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt: Die Spalten 2 bis 5 und 7 bis 9 geben die k -Werte für verschiedene Temperaturen (unter Konstanz der Säurekonzentration von $2,85 \cdot 10^{-3}$ mol/l bzw. $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und die Spalten 4, 6 und 7 die k -Werte für 298 K unter Variation der Säurekonzentration an.

In den Abb. 1 bis 3 sind zusammen mit den experimentellen Meßpunkten die berechneten c - t -Verläufe dargestellt. Daraus geht eindeutig hervor, daß die experimentellen Daten der Methanolyse von AE durch eine Folgereaktion mit nachgelagertem Gleichgewicht (durchgezogene Linien) besser beschrieben werden als durch eine einfache Folgereaktion (gestrichelte Linien). Die stets kleinere Fehlerquadratsumme gegenüber einer Folgereaktion ohne nachgelagertes Gleichgewicht (vgl. Tab. 3) spiegelt dieses Resultat auch quantitativ wider.

Tabelle 3. Ergebnisse der Methanolyse von AE

Temperatur	285 K ^a	293 K ^a	298 K ^a	303 K ^a	298 K ^b	298 K ^c	303 K ^c	308 K ^c
AE $\xrightarrow{1}$ AEM $\xrightleftharpoons[3]{2}$ AM								
$k_1/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	192	478	903	1413	337	90	161	232
$k_2/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	27	73	134	233	40	9	19	27
$k_3/10^{-4} \text{ min}^{-1}$	62	155	253	400	75	18	32	44
FQS/ 10^{-2}	16,280	9,078	6,179	6,070	1,680	1,558	1,973	0,908
t_{\max}/min	12,2	4,7	2,5	1,5	7,3	28,3	15,4	10,7
$[\text{AEM}]_{\max, \text{red}}$	0,733	0,717	0,721	0,705	0,755	0,770	0,757	0,758
$K_{\text{c(II, III)}}$	1,10	1,22	1,40	1,54	1,39	1,39	1,54	1,59
AE $\xrightarrow{1}$ AEM $\xrightarrow{2}$ AM								
$k_1/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	190	493	887	1455	340	90	160	232
$k_2/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	20	51	92	168	33	9	17	24
FQS/ 10^{-2}	31,444	21,913	24,950	26,170	3,597	2,494	2,353	0,992
t_{\max}/min	13,3	5,1	2,8	1,7	7,5	28,6	15,5	10,9
$[\text{AEM}]_{\max, \text{red}}$	0,769	0,769	0,770	0,754	0,776	0,777	0,763	0,768

^a $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3}$ mol/l

^b $[\text{HCl}]_0 = 8,33 \cdot 10^{-4}$ mol/l

^c $[\text{HCl}]_0 = 2,50 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Da die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Gln. (25) und (26) die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen

$$[\text{AM}]_{\text{eq,red}} = k_2/(k_2 + k_3), \quad (25)$$

$$[\text{AEM}]_{\text{eq,red}} = k_3/(k_2 + k_3) \quad (26)$$

gestatten und, ausgehend von den Bilanzgleichungen

$$[\text{AE}] = [\text{AE}]_0 - x_1, \quad (27)$$

$$[\text{AEM}] = x_1 - x_2 + x_3, \quad (28)$$

$$[\text{AM}] = x_2 - x_3, \quad (29)$$

$$[\text{MeOH}] = [\text{MeOH}]_0 - x_1 - x_2 + x_3, \quad (30)$$

$$[\text{EtOH}] = x_1 + x_2 - x_3, \quad (31)$$

($x_1, x_2, x_3 \dots$ Umsatzvariable), die Zusammenhänge

$$\begin{aligned} [\text{MeOH}]_{\text{red}} &= ([\text{MeOH}]_0/[\text{AE}]_0) - [\text{AEM}]_{\text{red}} - 2[\text{AM}]_{\text{red}} \\ &= ([\text{MeOH}]_0/[\text{AE}]_0) + [\text{AE}]_{\text{red}} - [\text{AM}]_{\text{red}} - 1, \end{aligned} \quad (32)$$

$$[\text{EtOH}]_{\text{red}} = 1 - [\text{AE}]_{\text{red}} + [\text{AM}]_{\text{red}}, \quad (33)$$

$$[\text{MeOH}]/[\text{EtOH}] = [\text{MeOH}]_0/([\text{AE}]_0 (1/([\text{AEM}]_{\text{red}} + 2[\text{AM}]_{\text{red}})) - 1 \quad (34)$$

gelten, ist es möglich, die Gleichgewichtskonstante $K_{c(\text{II,III})}$ auch aus einem kinetischen Experiment zu bestimmen: Dazu ist lediglich die Kenntnis von $[\text{AM}]_{\text{eq,red}}$ und $[\text{AEM}]_{\text{eq,red}}$ [über Gl. (25), (26)] notwendig, da aus diesen Gleichgewichtskonzentrationen über die Beziehung (34) auch die Bestimmung des Quotienten $[\text{MeOH}]/[\text{EtOH}]$ im Gleichgewicht ohne experimentelle Erfassung der c - t -Verläufe von Methanol bzw. Ethanol und damit die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K_{c(\text{II,III})}$ nach (8) möglich ist.

Diese Verfahrensweise ergab für die Messungen bei 298 K und den 3 verschiedenen Katalysatorkonzentrationen einen Wert für $K_{c(\text{II,III})} = 1,39 \pm 0,006$. Dieser stimmt mit dem aus den gesondert durchgeführten Messungen zum Gleichgewicht (d. h. erste Probenahme nach 60 min und dann laufend während einer Zeit von 5 Tagen) von $1,53 \pm 0,17$ gut überein.

Für die Methanolyse von AE bei 298 K berechneten wir außerdem die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens, indem wir voraussetzten, daß die Reaktionsordnung bezüglich Alkohol gleichfalls 1 ist. Dabei wurde vom Differentialgleichungssystem

$$-\frac{d[\text{AE}]}{dt} = k'_I[\text{AE}][\text{MeOH}], \quad (35)$$

$$+\frac{d[\text{AME}]}{dt} = k'_I[\text{AE}][\text{MeOH}] - k'_{II}[\text{AEM}][\text{MeOH}] + k'_{III}[\text{AM}][\text{EtOH}], \quad (36)$$

$$+\frac{d[\text{AM}]}{dt} = k'_{II}[\text{AEM}][\text{MeOH}] - k'_{III}[\text{AM}][\text{EtOH}], \quad (37)$$

d. h. ohne die der Auswertung der Versuche sonst zugrunde liegende Annahme einer Pseudokinetik bezüglich MeOH, ausgegangen und die Alkoholkonzentration durch die Bilanzgleichungen (32) und (33) substituiert. Die Geschwindigkeitskonstanten k'_i enthalten noch die Protonenkonzentration und die Gleichgewichtskonstanten der Acetalprotonierung. Folgende Ergebnisse wurden für $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ erhalten:

$$k'_{\text{I}} = 46,0 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol min,}$$

$$k'_{\text{II}} = 85,5 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol min,}$$

$$k'_{\text{III}} = 83,5 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol min,}$$

$$\text{FQS} = 3,83 \cdot 10^{-3}.$$

Daraus erhält man für die Gleichgewichtskonstante der nachgelagerten Reaktion einen Wert von 1,02. Dividiert man die in Tab. 3 für 298 K aufgeführten Pseudogeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 durch die Anfangskonzentration des Methanols (17,55 mol/l) bzw. k_3 durch den aus der Rechnung folgenden Wert von $[\text{EtOH}] = 1,8 [\text{AE}]_0$, so erhält man:

$$k'_{\text{I}} = 51,4 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol min,}$$

$$k'_{\text{II}} = 76,5 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol min,}$$

$$k'_{\text{III}} = 70,9 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol min.}$$

Die gute Übereinstimmung zwischen diesen Ergebnissen (Abweichung von 10% für k'_{I} und k'_{II} und von 15% für k'_{III}) zeigt, daß die Vereinfachung der Zeitgesetze durch die Pseudokinetik und der damit verbundenen Auswertung (bei einer um den Faktor 100 kürzeren Rechenzeit) gerechtfertigt ist und außerdem dafür spricht, daß die Teilreaktionsordnung bezüglich Alkohol tatsächlich 1 ist.

In Analogie zur Hydrolyse von Acetalen, die spezifisch säurekatalysiert verläuft [6–8], ergeben auch die vorliegenden Untersuchungsergebnisse der Methanolyse für die Variation der als Katalysator wirkenden HCl (im Verhältnis 11,4 : 3,33 : 1) bei 298 K

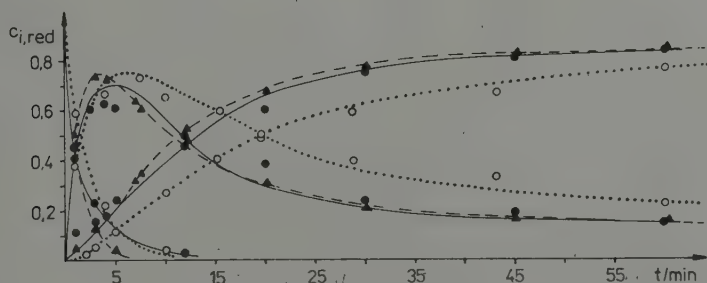


Abb. 4. Methanolyse von PE, BE und CE bei 293 K und $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

... ○ ... ○ ... ○ PE

--- △ --- △ --- △ BE

— ● — ● — ● CE

(Linien ... Modellierung mit $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$)

(vgl. Tab. 3) in Übereinstimmung mit den Zeitgesetzen eine lineare Abhängigkeit der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten von der Säurekonzentration, die durch die folgenden Anstiege, ermittelt aus der $(\lg k_i = f(\lg [\text{HCl}]))$ -Darstellung, quantitativ belegt wird: für k_1 $0,95 \pm 0,08$; für k_2 $1,09 \pm 0,06$; für k_3 $1,09 \pm 0,06$.

Methanolyse von PE, BE und CE: In der Abb. 4 sind die bei 298 K und $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ experimentell bestimmten und berechneten Konzentrations-Zeit-Verläufe der Methanolysen von PE, BE und CE dargestellt.

Die Tab. 4 bis 6 enthalten die Modellierungsergebnisse für die Methanolyse dieser Acetale bei allen Versuchstemperaturen.

Auch bei diesen Messungen wird deutlich, daß die experimentellen Daten gut durch eine Folgereaktion mit nachgelagertem Gleichgewicht beschrieben werden.

Aktivierungsparameter: Basierend auf den k_i -Werten der Tab. 3 bis 6 wurden Arrhenius- und Eyring-Auswertungen zur Ermittlung der in Tab. 7 aufgeführten Aktivierungsparameter durchgeführt.

Nur für die Methanolyse von AE und AEM wurden von JUVET und CHIU [1] Daten angegeben. Sie betragen $E_A = (75,8 \pm 1,7) \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S_{298}^\ddagger = -68,2 \text{ J/mol K}$ für AE sowie $E_A = (82,0 \pm 3,8) \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S_{298}^\ddagger = -46,5 \text{ J/mol K}$ für AEM. Bei deren Vergleich mit den von uns für diese Acetale ermittelten Werten muß berücksichtigt werden, daß in [1] bei niedrigeren Katalysatorkonzentrationen ($6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ für AE bzw. $3,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ für AEM) gearbeitet wurde, die von uns bestimmten Aktivierungs-

Tabelle 4. Ergebnisse der Methanolyse von PE^a

Temperatur	293 K	298 K	308 K	318 K
$k_1/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	427	640	1623	4270
$k_2/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	45	77	232	721
$k_3/10^{-4} \text{ min}^{-1}$	120	180	532	1311
$\text{FQS}/10^{-2}$	2,550	3,355	1,271	1,507
$t_{\text{max}}/\text{min}$	6,0	3,8	1,4	0,5
$[\text{PEM}]_{\text{max, red}}$	0,771	0,752	0,728	0,700
$K_{c(\text{II, III})}$	0,95	1,10	1,12	1,44

^a $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

Tabelle 5. Ergebnisse der Methanolyse von BE^a

Temperatur	283 K	288 K	293 K	298 K
$k_1/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	232	452	702	1321
$k_2/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	22	41	78	122
$k_3/10^{-4} \text{ min}^{-1}$	46	77	142	213
$\text{FQS}/10^{-2}$	4,350	3,040	1,001	1,086
$t_{\text{max}}/\text{min}$	11,4	5,9	3,6	2,0
$[\text{BEM}]_{\text{max, red}}$	0,785	0,789	0,762	0,787
$K_{c(\text{II, III})}$	1,22	1,40	1,45	1,50

^a $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

Tabelle 6. Ergebnisse der Methanolyse von CE^a

Temperatur	283 K	288 K	293 K	298 K
$k_1/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	177	291	471	797
$k_2/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	19	37	73	117
$k_3/10^{-4} \text{ min}^{-1}$	43	67	115	170
$FQS/10^{-2}$	11,230	26,170	9,420	8,381
t_{max} [min]	14,3	8,3	4,8	2,9
$[CEM]_{\text{max, red}}$	0,760	0,745	0,713	0,721
$K_{c(\text{II}, \text{III})}$	1,16	1,44	1,70	1,85

^a $[HCl]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

Tabelle 7. Aktivierungsparameter der Methanolyse von Acetalen^a

	AE	PE	BE	CE
$E_{A(1)}$ [kJ mol ⁻¹]	80,7 ± 2,7	71,7 ± 2,5	79,4 ± 4,1	70,0 ± 1,5
$\lg A_{(1)}$ [min ⁻¹]	14,07 ± 0,47	12,39 ± 0,43	14,03 ± 0,74	12,17 ± 0,26
$\Delta H_{(1)}^\ddagger$ [kJ mol ⁻¹]	78,2	69,1	77,0	67,6
$\Delta S_{(1)}^\ddagger$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	-17,7	-53,3	-18,5	-54,1
$E_{A(2)}$ [kJ mol ⁻¹]	86,8 ± 0,8	86,0 ± 1,9	81,1 ± 4,0	85,7 ± 4,0
$\lg A_{(2)}$ [min ⁻¹]	14,33 ± 0,14	13,97 ± 0,32	13,33 ± 0,72	14,11 ± 0,72
$\Delta H_{(2)}^\ddagger$ [kJ mol ⁻¹]	84,3	84,4	78,7	83,3
$\Delta S_{(2)}^\ddagger$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	-12,7	-20,1	-31,8	-16,8
$E_{A(3)}$ [kJ mol ⁻¹]	74,3 ± 1,8	75,6 ± 2,4	72,8 ± 3,4	65,5 ± 2,6
$\lg A_{(3)}$ [min ⁻¹]	11,42 ± 0,32	11,53 ± 0,40	11,10 ± 0,6	9,72 ± 0,46
$\Delta H_{(3)}^\ddagger$ [kJ mol ⁻¹]	71,8	73,1	70,4	63,1
$\Delta S_{(3)}^\ddagger$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	-68,6	-66,4	-74,4	-100,9

^a k_i -T-Daten (bei $[HCl]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) aus Tab. 3

parameter aber aus Messungen bei $[HCl]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ resultieren, so daß bei Verwendung von Pseudogeschwindigkeitskonstanten in [1] zwangsläufig niedrigere Aktivierungsentropien resultieren müssen. Die Auswertung unserer Experimente bei einer Katalysatorkonzentration im Bereich der zitierten Arbeit [1] ($[HCl]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $T = 298 \text{ K}$, 303 K , 308 K , vgl. Tab. 3) lieferte folgende Daten:

$$\begin{aligned} E_{A(1)} &= (72,3 \pm 8,6) \text{ kJ mol}^{-1} & \lg(A_{(1)}/\text{min}^{-1}) &= 11,63 \pm 1,48, \\ & & \Delta S_{(1)}^\ddagger/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} &= -64,6, \\ E_{A(2)} &= (76,6 \pm 13,0) \text{ kJ mol}^{-1} & \lg(A_{(2)}/\text{min}^{-1}) &= 11,78 \pm 2,25 \\ & & \Delta S_{(2)}^\ddagger/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} &= -61,9 \\ E_{A(3)} &= (69,4 \pm 10,6) \text{ kJ mol}^{-1} & \lg(A_{(3)}/\text{min}^{-1}) &= 9,34 \pm 1,82 \\ & & \Delta S_{(3)}^\ddagger/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} &= -106,8. \end{aligned}$$

Sie stimmen mit den in [1] ermittelten Werten gut überein.

Tabelle 8. Einfluß der Methanolkonzentration ($[\text{MeOH}]_0 = 22,8 \text{ mol/l}$, $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, 293 K, $[\text{MeOH}]_0/[\text{Acetal}]_0 = 35,4$)^a

	AE	PE
$k_1/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	708	559
$k_2/10^{-3} \text{ min}$	128	70
$k_3/10^{-4} \text{ min}$	108	43
$\text{FQS}/10^{-2}$	1,256	0,725
$[\text{EM}]_{\text{max, red}}$	0,688	0,744
$t_{\text{max/min}}$	3,0	4,3

^a Vergleich dieser Daten mit Tab. 3 und 4 ($[\text{MeOH}]_0 = 17,55 \text{ mol/l}$, $[\text{HCl}]_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, 293 K, $[\text{MeOH}]_0/[\text{Acetal}]_0 = 8,86$)

Um einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Acetalalkoholyse zu erhalten, wurden für Untersuchungen an AE und PE die Anfangskonzentrationen von Methanol um den Faktor 1,3 und die Verhältnisse $[\text{MeOH}]_0/[\text{Acetal}]_0$ um den Faktor 4 erhöht. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Der Vergleich dieser k -Werte mit den entsprechenden Daten in den Tabellen 3 (Spalte 4) und 4 (Spalte 2) zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 mit steigender Methanolkonzentration ebenfalls größer werden (Faktor 1,48 für k_1 und 1,75 für k_2 bei AE; Faktor 1,30 für k_1 und 1,56 für k_2 bei PE). Dieses Ergebnis kann als Hinweis auf eine Beteiligung von Methanol im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (A-2-Mechanismus) gewertet werden. Eine Stützung dieser Aussage unter Verwendung der Aktivierungsgrößen ist nicht möglich, da diese scheinbare Parameter darstellen, in die auch die Gleichgewichtskonstanten für die Protonierung der Acetale eingehen, die nicht zur Verfügung stehen.

Aus den Daten für 293 K (Tab. 3 bis 6, Abb. 4) folgt weiterhin, daß sich für den Übergang von Acetaldehyd- zu Caprylaldehyddiethylacetal weder ein systematischer Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 noch auf die Aktivierungsgrößen ableiten läßt. Offenbar wirken neben den polaren auch sterische Effekte, was gleichfalls auf einen bimolekularen Charakter dieser nucleophilen Substitution hinweist.

Schrifttum

- [1] JUVET, R. S., und J. CHIU: J. Amer. Chem. Soc. **83** (1961) 1560.
- [2] JOHNSTON, D. D.: J. Chem. Educat. **44** (1967) 33.
- [3] Chemische Kinetik. Arbeitsbuch 6, Versuch 2.5. Lehrwerk Chemie für Universitäten und Hochschulen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1980.
- [4] ADAMS, E. W., und H. ADKINS: J. Amer. Chem. Soc. **47** (1925) 1358.
- [5] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. 4. Ergänzungswerk, 4. Auflage. 1. Band/5. Teil. Berlin/Heidelberg/New York 1974.
- [6] KREEVOY, M. M., und R. W. TAFT: J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955) 3146.
- [7] FIFE, T. H., und L. K. JAO: J. Org. Chem. **30** (1965) 1492.
- [8] Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions. 4. Auflage, Teil 1. Ed. C. F. BERNASCONI. John Wiley & Sons, Inc. 1986.

Chemistry Department, Faculty of Science, El-Minia University, El-Minia, Egypt

Charge-Transfer Complexes of Urea Derivatives with Tetracyanoethylene

By A. M. Nour El-Din¹

With 3 Figures and 1 Table

(Received 17th March 1986;
in rev. version 12th Juny 1986)

Abstract

The Charge-transfer (CT) spectra of molecular complexes of aryl substituted ureas with tetracyanoethylene in ethyl acetate have been studied. Job's method shows that the stoichiometric ratio of the complexes is 1 : 1. The effect of temperature on the stability of the complexes is discussed. From the energies of the charge transfer transitions, the ionization potentials of the donors are obtained. The spectroscopic data are in agreement with the $\pi - \pi^*$ nature of these complexes, with some involvement of n-orbital of the donor.

Introduction

CT complexes of aromatic as well as heterocyclic molecules as donors and electron acceptors have been studied by several workers [1–5]. MULLIKEN [6] suggested that CT complexes may play an important role in biological systems. It has also been reported [1] that, the reactivity of biologically active compounds may depend on their capacities to form CT complexes with biological acceptors. Urea is very important physiologically and it is the chief nitrogenous product of protein metabolism [7]. Therefore it is interested to investigate the ability of urea and its derivatives to form CT complexes with the electron acceptors like tetracyanoethylene (TCNE).

The objectives of the present investigation were: (1) to examine the possibility of the formation of CT complexes between urea 1, methylurea 2 and aryl derivatives 3a–n as donors and TCNE as electron acceptor; (2) to determine the stoichiometry of the complexes; (3) to discuss the effect of molecular structure of the donors on the formation and stability of the complexes; (4) to obtain information about the nature of the CT complexes; (5) to investigate the effect of temperature on the stability of these complexes.

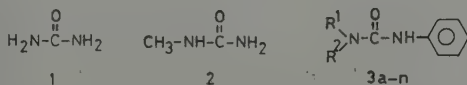


Fig. 1. 3a: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{---CH}_3\text{O---C}_6\text{H}_4$; 3b: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 2\text{---CH}_3\text{O---C}_6\text{H}_4$;
3c: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 3\text{---CH}_3\text{O---C}_6\text{H}_4$; 3d: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{---CH}_3\text{---C}_6\text{H}_4$;
3e: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 2\text{---CH}_3\text{---C}_6\text{H}_4$; 3f: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 3\text{---CH}_3\text{---C}_6\text{H}_4$;
3g: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; 3h: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{---Cl---C}_6\text{H}_4$; 3i: $\text{R}^1 = \text{H}$,
 $\text{R}^2 = 2\text{---Cl---C}_6\text{H}_4$; 3k: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; 3l: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \alpha\text{-naphthyl}$;
3m: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \beta\text{-naphthyl}$; 3n: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{---O}_2\text{N---C}_6\text{H}_4$.

¹ AHMED M. NOUR EL-DIN, Chemistry Department, Faculty of Science, El-Minia University, El-Minia, Egypt.

Experimental

TCNE was recrystallized from chlorobenzene and then sublimed, m.p. 198–200°C. Urea 1 and methylurea 2 were Aldrich reagents. Urea derivatives 3a–n were prepared according to the method of VOGEL [8]. Donor concentration ranged from 0.02 to 0.06 mol dm⁻³ and the acceptor concentration was adjusted to 0.02 mol dm⁻³. To calculate the formation constants K and the molar extinction coefficients ϵ of the CT complexes examined two methods were used. The first method was the graphical procedure of SCOTT [9] and the second [10] was the approximation method (1) to determine the product $K\epsilon$:

$$K\epsilon = \frac{\text{Abs}}{([D_0] - [DA])([A_0] - [DA])} \cong \frac{\text{Abs}}{[D_0][A_0]} \quad (1)$$

Absorption spectra were taken in the proper solvent for solubility, ethyl acetate, using a Perkin-Elmer 554 spectrophotometer equipped with thermostated holder. The effect of temperature on the absorbance of 3e-TCNE complex in methylene chloride is observed by raising and lowering the temperature gradually from 10–35 and 35–10°C, respectively ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). Ethyl acetate and methylene chloride were purified following VOGEL [8]. The electronic spectra of all CT complexes formed recorded within a wavelength range 200–800 nm, using 5 ml stoppered silica cells of [10] mm path length.

Table 1. Maximum absorption wavelengths λ_{max} (nm), transition energies E (kJ mol⁻¹), molar extinction coefficients ϵ_{max} (l mol⁻¹ cm⁻¹), formation constants K (l mol⁻¹) and the product $K\epsilon$ for CT complexes between the urea derivatives 3a–n and TCNE in ethyl acetate at 25°C as well as the ionization potentials (i.p.) (eV) of the donors 3a–n

Donor	λ_{max}	E	ϵ	K	$K\epsilon$	i.p.
1	no complex	—	—	—	—	—
2	no complex	—	—	—	—	—
3a	582, 375	11.75, 18.24	109 \pm 3.71	1.01 \pm 0.040	118 \pm 3.54	8.04, 9.61
3b	580, 391	11.79, 17.50	105 \pm 4.2	0.94 \pm 0.037	122 \pm 4.18	8.05, 9.43
3c	538, 387	12.71, 17.68	101 \pm 5.2	0.88 \pm 0.039	97 \pm 3.51	8.28, 9.47
3d	565, 390	12.11, 17.54	112 \pm 4.9	0.91 \pm 0.035	105 \pm 5.11	8.13, 9.44
3e	538, 390	12.71, 17.54	107 \pm 3.8	0.89 \pm 0.041	98 \pm 4.75	8.28, 9.44
3f	537, 392	12.74, 17.45	251 \pm 9.7	0.33 \pm 0.011	87 \pm 3.24	8.28, 9.42
3g	540, 372	12.67, 18.39	211 \pm 13.8	0.41 \pm 0.008	89 \pm 3.76	8.27, 9.64
3h	535, 392	12.79, 17.45	365 \pm 11.9	0.19 \pm 0.006	71 \pm 3.22	8.29, 9.42
3i	500, 385sh	13.68, 17.77	363 \pm 14.4	0.11 \pm 0.004	54 \pm 2.17	8.51, 9.49
3k	505, 370	13.54, 18.49	530 \pm 17.3	0.14 \pm 0.005	82 \pm 3.27	8.47, 9.67
3l	552, 407,	12.39, 16.89,	—	—	—	8.20, 9.28,
	387	17.68	—	—	—	9.47
3m	555, 408,	12.32, 16.77,	—	—	—	8.18, 9.25,
	388	17.63	—	—	—	9.46
3n	no complex	—	—	—	—	—

Results and Discussion

On mixing solutions of urea derivatives 1a-m and the π -acceptor TCNE, broad and highly overlapping CT bands (370–582 nm) are obtained, showing very weak interaction. Therefore Job's method has been used to determine the stoichiometry of the CT complexes investigated. The results obtained indicate that the stoichiometry ratio of all CT complexes examined is 1 : 1.

All the complexes are found to have double CT maxima except the 3l-TCNE- and 3m-TCNE-complexes which exhibit three CT bands. This multiplicity may arise from electron donation from two or three energy levels in the donors 3a-m to the same orbital of the π -acceptor TCNE [1]. To obtain information on the probability of presence of isomeric complexes, the temperature effect (10–35°C) on the absorbance intensities of the 3e-TCNE complex in methylene chloride is followed. Results obtained are exhibited in Fig. 2. As shown in Fig. 2, increasing the temperature leads to a decrease in absorption intensities of the bands with the constancy in their intensities ratio. Upon decreasing the temperature the original absorption intensity values is

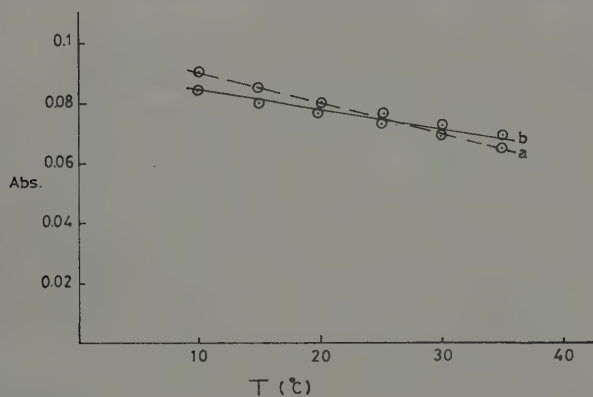


Fig. 2

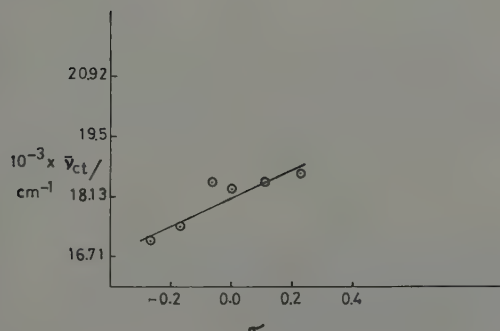


Fig. 3

retained almost linearly. Hence, the presence of isomeric complexes can be excluded [9].

Information about the nature of the CT interaction can be inferred from the analysis of the results reported in Table 1. Data in Table 1 show that, the aryl derivatives of urea 3a-m form CT complexes with TCNE and λ_{\max} as well as K are sensitive to the substituents which attached to the benzene ring of the urea derivatives, i.e. λ_{\max} and K values increased with increasing electron donating character of these substituents (anisyl > tolyl > phenyl > chlorophenyl). Thus, a plot (Fig. 3) of the first CT transition ($\bar{\nu}_{ct}$) of the substituted aryl derivatives of urea against the Hammett σ constants [11] shows that the energy of transition is sensitive to the effect of substituents and $\bar{\nu}_{ct}$ increases with increase in substituent constants σ ($r = 0.983$). Moreover, the nitro derivative 3n did not complex with TCNE. This behaviour can be attributed to the strong electron withdrawing effect of the nitro group. The formation constant for both naphthyl derivatives 3l and 3m could not be determined because of the difficulty of the solubility in ethyl acetate. On the other hand, the relatively longer λ_{\max} s of the CT complexes of 3l and 3m, with respect to that of the phenyl substituted derivative 3g, can be ascribed to the extension of the π - π conjugation through an additional benzene ring.

On the contrary, no characteristic absorption band for CT complexes were observed on mixing the ethyl acetate solutions of TCNE and each of urea 1 and its alkyl substituted derivative 2. Given this situation, it would be expected that, the presence of phenyl group in conjugation with the $>\text{N}-\text{CO}-\text{N}<$ moiety is essential for the formation of the CT complexes. In other words, the interaction between urea as well as its derivatives and the π -acceptor TCNE seems to be due to the π -electrons of the aromatic rest; i.e. the π - π^* nature of these complexes. However, because of the conjugation of the π -electron of the aromatic rest with the lone pair of the nitrogen and oxygen atoms of the $>\text{N}-\text{CO}-\text{N}<$ moiety, the involvement of the n-electrons of these heteroatoms in the CT interaction can not be excluded. Thus, it can be concluded that, the complexation process is attributable to π - π^* transition, with some involvement of the n-orbital of the donor.

As has been reported [13], the formation constant K and the product $K\varepsilon$ of the urea derivatives 3a-m increase with the decrease of the ionization potentials of the donor (see Table 1). The ionization potential values of the donors 3a-m, which were calculated using the well known empirical equation [1]: i.p. = $a + b\bar{\nu}_{ct}$, are in reasonable agreement with the transition energies (Table 1). The deviation of triphenylurea 3k may be attributed to steric hindrance between the three phenyl groups with each others and with the π -acceptor TCNE, which consequently lie far from the reaction centre.

References

- [1] FOSTER, R.: Organic charge transfer complexes. London: Academic Press 1969.
- [2] FOSTER, R.: Molecular association, London: Academic Press 1979.
- [3] NOUR EL-DIN, A. M., and A. E. MOURAD: Monatsh. Chem. **114** (1983) 211.
- [4] NOUR EL-DIN, A. M.: Spectrochim. Acta **41A** (1985) 1101.
- [5] NOUR EL-DIN, A. M.: Gazz. Chim. Ital. **115** (1985) 401.

- [6] MULLIKEN, R. S.: J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 811.
- [7] SIDGWICK: The organic chemistry of nitrogen. Oxford: Oxford University 1966.
- [8] VOGEL, A. I.: Textbook of practical organic chemistry. London: Longman, 3rd, edn. (1969).
- [9] VENUVANALINGAM, P., U. G. SINGH and R. SUBBARATNAM: Spectrochim. Acta **37A** (1981) 505.
- [10] CAMPBELL, M. J. M., B. DEMETRIOU and R. JONES: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1983) 917.
- [11] JAFFE, H. H.: Chem. Rev. **53** (1953) 222.
- [12] CIPICIANI, A., S. SANTINI and G. SAVELLI: J. Chem. Soc. Faraday I **75** (1977) 497.
- [13] CHEN, E. C. M., and W. E. WENTWORTH: J. Chem. Phys. **63** (1975) 3183.

Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Wissenschaftsbereich Thermodynamik

Vapour Pressure Measurements for Binary Systems of Carboxylic Acids with Pyridine and Aniline

By S. Ziegra, P. Becker, R. Kerber and H. Kehlen¹

With 4 Figures and 1 Table

(Received 29th November 1988)

Zusammenfassung

Der Dampfdruck verschiedener binärer Systeme aus einer Carbonsäure und Pyridin oder Anilin wurde in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gemessen. Die Meßdaten wurden – soweit die erforderlichen Hilfsdaten verfügbar sind – unter Anwendung eines Redlich-Kister-Ansatzes ausgewertet, wobei das Realverhalten der Gasphase durch das Konzept von NOTHNAGEL u. a. beschrieben wird.

In previous papers [1-4] thermal conductivity, enthalpy of mixing, ultrasonic velocity, excess volume, excess heat capacity, and excess compressibility of binary systems containing carboxylic acids and aniline or pyridine are measured. Continuing this work, in this paper vapour pressure measurements are presented.

The substances were purified by the usual methods. Density and refractive index agree well with literature values. The water contents is less than 0.05% with the exception of formic acid (0.75%) and butyric acid (0.18%). The vapour pressures were measured by the static method [5].

The results of the measurements are presented in Figs. 1 and 2. All systems show negative deviations from Raoult's law. These negative deviations are larger in the systems containing pyridine than in the systems containing aniline. In Fig. 1 b) the measurements by ZAWIDZKI [6] for the system pyridine + acetic acid at 353.2 K are also shown for comparison.

For the systems containing pyridine and acetic acid, propionic acid, and butyric acid the excess Gibbs free energy G^E was calculated using the three-parameter Redlich-Kister equation (subscript B: carboxylic acid)

$$\frac{G^E}{RT} = X_B(1 - X_B) [A + B(1 - 2X_B) + C(1 - 2X_B)^2]$$

and describing the vapour phase real behaviour by the concept of NOTHNAGEL et al. [7]. The Redlich-Kister-parameters are presented in Table 1. There was no possibility to perform the analogous calculations for the other systems since the quantities needed

¹ Dipl.-Chem. SABINE ZIEGRA, Dipl.-Chem. PETRA BECKER, Dr. RAINER KERBER und Prof. Dr. HORST KEHLEN, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, Merseburg, DDR-4200.

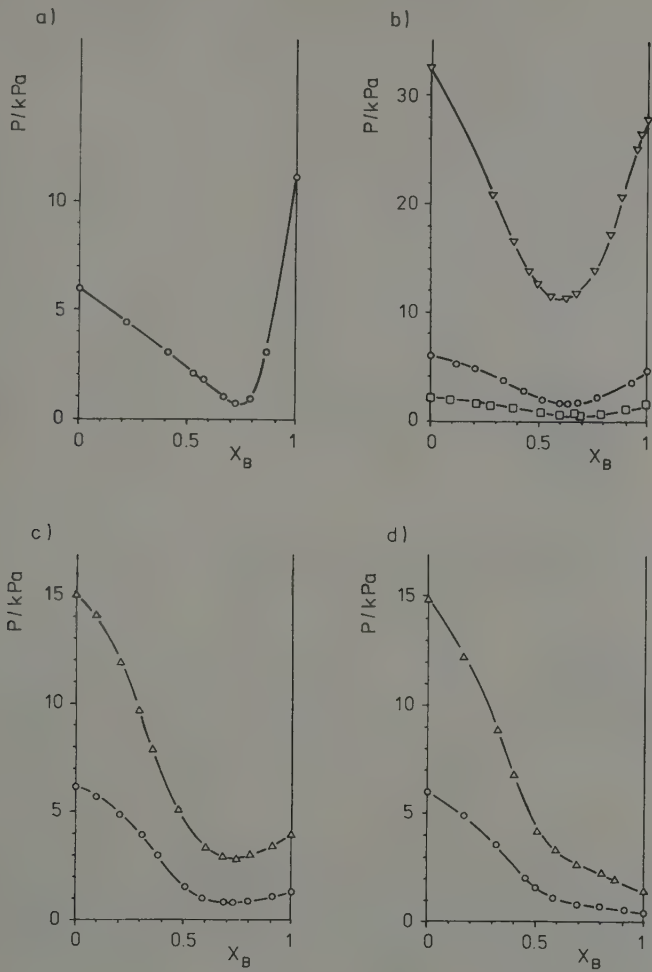


Fig. 1. Vapour pressures of the systems pyridine(A) + carboxylic acid(B):
a) B = formic acid, b) B = acetic acid, c) B = propionic acid, d) B = butyric acid
□ 293.15 K
○ 313.15 K
△ 333.15 K
▽ 353.2 K measured by ZAWIDSKI [6]

are not given for aniline and formic acid in NOTHNAGEL's paper. The calculated excess Gibbs free energy is strongly negative in all cases (Fig. 3).

Using the experimental values for the heat of mixing [2] the excess entropy S^E may be calculated. An example is presented in Fig. 4. Like the excess Gibbs free energy and

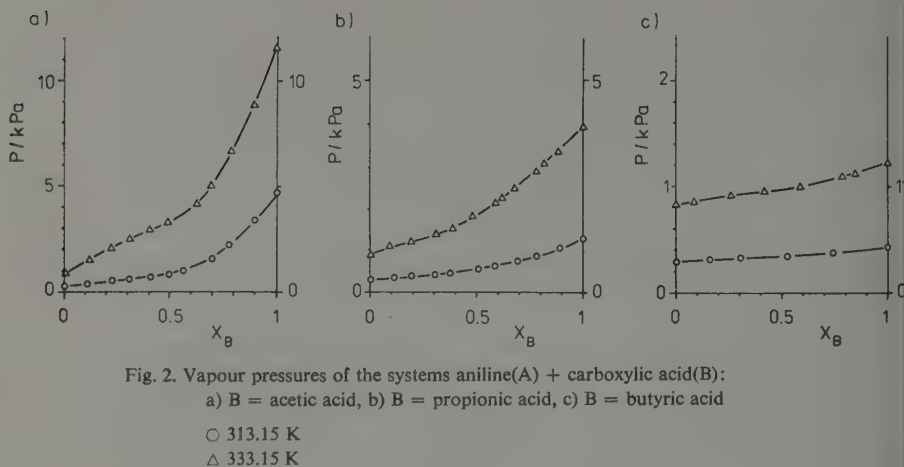


Fig. 2. Vapour pressures of the systems aniline(A) + carboxylic acid(B):

a) B = acetic acid, b) B = propionic acid, c) B = butyric acid

○ 313.15 K

△ 333.15 K

Table I. REDLICH-KISTER parameters A, B, C and standard deviation σ of the vapour pressure

system	$\frac{T}{[K]}$	A	B	C	$\frac{\sigma}{[Pa]}$
pyridine + acetic acid	293.15	-3.2280	1.3121	-0.6222	22
	313.15	-2.9703	1.0760	0.0996	95
pyridine + propionic acid	313.15	-3.3516	0.5607	1.1633	51
	333.15	-2.7478	0.2241	0.9116	127
pyridine + butyric acid	313.15	-2.1843	-0.5421	1.3677	54
	333.15	-1.6655	-0.6022	1.1801	138

the excess enthalpy also the excess entropy is strongly negative. With the exception of the heat capacity all considered thermodynamic excess quantities possess negative values for the systems investigated. This result is caused by the strong mixed associates formed by the carboxylic acids on the one hand and pyridine or aniline on the other hand.

References

- [1] KEHLEN, H., F. HEROLD and H.-J. RADEMACHER: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **261** (1980) 809.
- [2] KEHLEN, H., M. T. RÄTZSCH and T. DRZISGA: *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **6** (1981) 93.
- [3] SCHÜMANN, O., P. HAUPTMANN and H. KEHLEN: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **266** (1985) 863.
- [4] SCHÜMANN, O., N. MELCHER, H. KEHLEN and P. HAUPTMANN: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **268** (1987) 401.
- [5] KRAHN, G.: Thesis, TH Leuna-Merseburg 1973.
- [6] ZAWIDZKI, J. von: *Z. phys. Chem.* **35** (1900) 129.
- [7] NOTHNAGEL, K.-H., D. S. ABRAMS and J. M. PRAUSNITZ: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **12** (1973) 25.

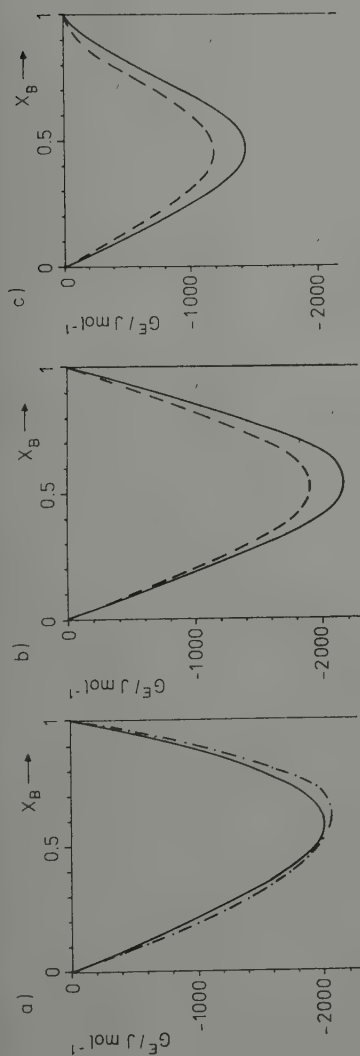


Fig. 3

Fig. 3. Excess Gibbs free energy G^E of the systems pyridine(A) + carboxylic acid(B):
 a) B = acetic acid, b) B = propionic acid, c) B = butyric acid

--- 293.15 K
 — 313.15 K
 - - - 333.15 K

Fig. 4. Excess entropy S^E of the system pyridine(A) + acetic acid(B):

--- 293.15 K
 — 313.15 K

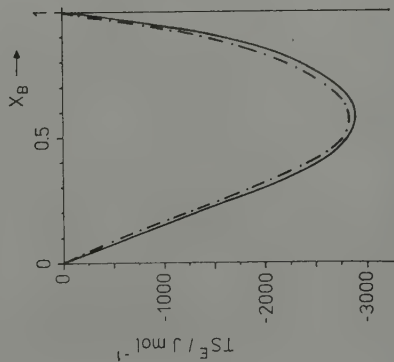


Fig. 4

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin

Kurzmitteilung

Über die Möglichkeiten der Untersuchung von Kationenverteilungen und -migrationen in A-Zeolithen mittels FIR-Spektroskopie

1. Experimentelle Zuordnung

Von H. Kosslick, F. Oschütz, Ch. Peuker, A. Roethe und K.-P. Roethe¹

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 30. November 1988)

Abstract

The far i.r. spectra of alkaline, earthalkaline and La-exchanged A-zeolites will be investigated in the spectral range between 40 and 400 cm^{-1} .

Despite the complex character of the investigation the problem of cation band assignment can not be solved satisfactorily on the basis of experimental data alone.

Einleitung

In den Schwingungsspektren im Bereich des fernen Infrarot (FIR) erscheinen kationensensitive Banden. Aus ihrer Lage und Intensität lassen sich Aussagen über die Kationenverteilung in Zeolithen ableiten. Letztere ist von besonderem Interesse anwendungsseitig beim Einsatz der A-Zeolithe in Stofftrennprozessen.

Der erfolgreiche Einsatz der FIR-Spektroskopie hängt im wesentlichen von zwei Voraussetzungen ab:

1. Es müssen platzabhängige kationensensitive Schwingungsbanden (im folgenden Kationenschwingungsbanden genannt) auftreten und
2. es muß eine sichere Zuordnung der beobachteten Banden zu den Schwingungen der Kationen möglich sein.

An Faujasithen ist bereits eine Reihe spektroskopischer Untersuchungen bekannt [1–9]. Die Zuordnung der Schwingungsbanden ist dabei strittig. Sie erfolgte vorwiegend auf der Grundlage der bekannten Massenabhängigkeit der Kationen $m_K^{-1/2}$.

In dieser Arbeit werden daher ergänzend zu den bereits publizierten Ergebnissen die FIR-Spektren einer Reihe mit 1-, 2- und 3-wertigen Kationen ausgetauschter A-Zeolithe untersucht. Ziel ist die Gewinnung von Masse-, Ladungs- und Austauschgradabhängigkeiten. Zusätzlich wird der Einfluß der Adsorption von Wasser auf die Kationenschwingungsbanden geprüft.

¹ Dr. HENDRIK KOSSLICK, Dipl.-Phys. FRIEDEL OSCHÜTZ, Dr. CHRISTEL PEUKER, Dr. sc. ANNE-MARIE ROETHE und Dr. sc. KLAUS-PETER ROETHE, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

Experimentelles

Die Proben wurden ausgehend von einem technischen NaA-Zeolith des VEB Chemische Werke Bitterfeld durch konventionellen Ionenaustausch hergestellt. Zum vollständigen Ionenaustausch wurde mit konz. Salzlösung und bei $T = 333 - 373$ K gearbeitet. Die Zusammensetzung wurde mittels RFA bestimmt. Die Spektren wurden an freitragenden Zeolithpreßlingen sowie Zeolithdeposits auf Si-Scheiben mit einem FT-IR-Spektrometer (FTS 20, Digilab) gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Das für den dehydratisierten Zeolith NaA erhaltene Spektrum stimmt mit den Literaturangaben [10] überein. Neben einer Gerüstschwingungsbande bei 265 cm^{-1} [11] wird eine intensive Na-Schwingungsbande bei 210 cm^{-1} und eine weniger intensive bei 100 cm^{-1} beobachtet (Abb. 1).

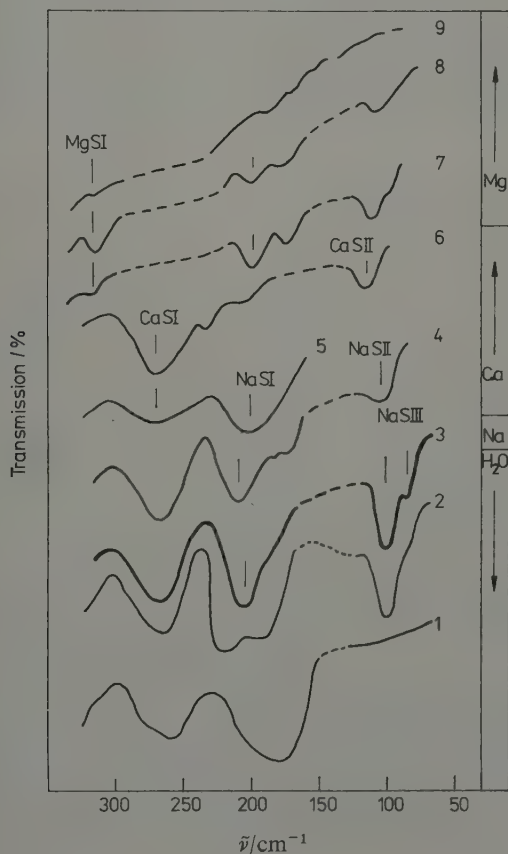


Abb. 1.
Veränderungen im NaA-FIR-Spektrum bei Hydratisierung und Erdalkalieintausch
1, 2, 3 – NaA hydr., partiell hydr., dehydr.
4, 5, 6 – $\text{Na}_8\text{Ca}_2\text{A}$, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{A}$, CaA dehydr.
7, 8, 9 – $\text{Na}_8\text{Mg}_2\text{A}$, $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{A}$, MgA dehydr.

Bei Adsorption von Wasser wird die Schwingungsbande bei 210 cm^{-1} um -25 cm^{-1} nach 185 cm^{-1} verschoben. Dieses Verhalten ist typisch für Sauerstoff-6-Ring (O6R)-Kationenschwingungsbanden und wurde bereits in den Spektren der X- und Y-Zeolithe beobachtet [3]. Die Schwingungsbande bei 100 cm^{-1} verschwindet vollständig aus dem Spektrum bei Wasseranlagerung. Offenbar wird durch das Wasser die Koordination dieser Kationen besonders stark durch Aquokomplexbildung verändert.

Beim Ionenaustausch (Abb. 1) nimmt wie erwartet die Intensität der Na-Schwingungsbanden sukzessive ab, wobei entsprechend den Vorstellungen über den Ablauf des Ionenaustausches die NaSII-Bande schneller an Intensität verliert als die NaSI-Bande.

Die Na-Schwingungsbande bei 210 cm^{-1} wird aufgrund der Verschiebung bei der Wasseradsorption und des relativen Abbaus beim Ionenaustausch den Na auf SI- und die bei 100 cm^{-1} den Na auf SII-Positionen zugeordnet; eine NaSIII-Bande ist im Spektrum nicht erkennbar. Damit wird auch das Kriterium erfüllt, daß wegen der stärkeren Wechselwirkung der Kationen auf SI-Positionen mit dem Zeolithgerüst die Wellenzahl der SI-Bande höher als die der SII-Bande ist.

Ausgehend von der Masseabhängigkeit der Wellenzahlen (etwa proportional $m_K^{-1/2}$) konnten in alkaliausgetauschten A-Zeolithen im Vergleich zu Na die Schwingungen der KSI- und RbSI-Ionen eindeutig zugeordnet werden. Im Falle des hydratisierten KA

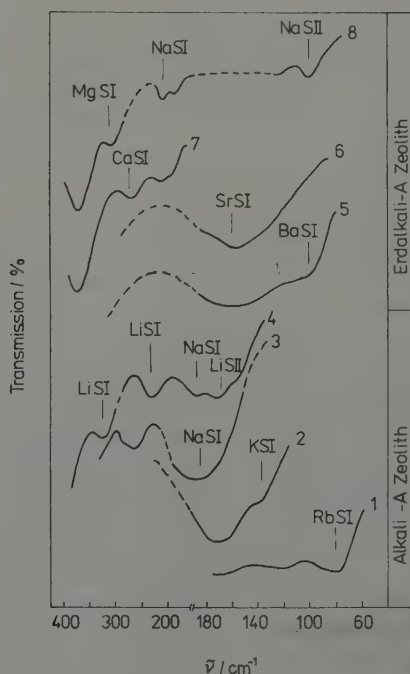


Abb. 2.

FIR-Spektren alkali- und erdalkaliausgetauschter A-Zeolithe

1, 2 – NaRbA, KA, NaA hydrat.

4 – NaLiA partiell hydrat. 1 h 373 K an Luft

5, 6 – Na₂, 4Ba₄, 8A, Sr₆A hydrat.

7, 8 – Na₄Ca₄A, Na₄8Mg₃6A dehydrat.

wurde eine Schwingungsbande bei 170 cm^{-1} mit einer Schulter bei $145\text{--}150\text{ cm}^{-1}$, des dehydratisierten KA eine Schwingungsbande bei 130 cm^{-1} und des hydratisierten NaRbA eine neue Schwingungsbande bei 80 cm^{-1} festgestellt (Abb. 2). Die nach dem Eintausch von Erdalkaliionen in den FIR-Spektren neu auftretenden Banden wurden den Erdalkaliionen auf SI-Positionen zugeordnet (Abb. 2).

ausgetauschten A-Zeolithen wurden FIR-Banden den Kationenschwingungen auf SI-Positionen nach dem Ablauf des Ionenaustauschs und nach der Masseabhängigkeit zugeordnet (Abb. 2).

Die Ladungsabhängigkeit, nach der die Wellenzahlen der Schwingungsbanden ein- und zweiwertigen Kationen, deren Massen etwa gleich sind, sich etwa um den Faktor $\sqrt{2}$ voneinander unterscheiden sollen, wird für die gemessenen Wellenzahlen mit dem Faktor 1,5 bis 2 näherungsweise erfüllt (Tab. 1).

Tabelle 1. Ladungsabhängigkeit der SI-Schwingungsbanden für Alkali- und Erdalkaliionen gleicher Masse in A-Zeolithen

$\nu_K [\text{cm}^{-1}]$	Na	Mg	K	Ca	Rb	Sr	Cs	Ba
dehydratisiert	210	315	130	270	—	170	55–60	—
hydratisiert	185	305	145–150	270	80	160	—	106
$\frac{\nu_{KMe}^{2+}}{\nu_{KMe}^{+}}$	$\approx 1,5$		≈ 2		2		≈ 2	
$m_K^{1/2}$	0,208	0,203	0,158	0,158	0,108	0,107	0,087	0,085

Der Aussagefähigkeit einer experimentell angelegten Untersuchung sind deutliche Grenzen gesetzt bei Überlagerung von Schwingungsbanden sowie bei nicht eindeutigem Intensitätsverlauf.

Beim NaLiA ist die breite Schwingungsbande des NaSI-Kations bei 185 cm^{-1} jetzt strukturiert mit Absorptionsmaxima bei 190, 170 und 156 cm^{-1} ; zusätzlich treten zwei neue Banden bei 320 und 230 cm^{-1} auf. In Ca-ausgetauschtem A-Zeolith muß ebenfalls eine Überlagerung der CaSI-Bande mit der in reinem NaA auftretenden Gerüstschwingungsbande bei 265 cm^{-1} vorausgesetzt werden. Auch wird eine eindeutige Verschiebung der Bande bei Wasseradsorption nicht beobachtet. Beim Austausch von Na- gegen La-Ionen macht sich wie bei den mit zweiwertigen Ionen modifizierten A-Zeolithen der sinkende Na-Gehalt in einer Abnahme der Intensität der NaSI-Bande im Spektrum der hydratisierten Formen bemerkbar. Es konnte aber keine neue Schwingungsbande in den FIR-Spektren identifiziert werden.

Überraschend ist, daß beim Mg-Eintausch bis zu einem Gehalt von etwa 60% ein Anstieg der Intensität der MgSI-Bande beobachtet wird, dagegen aber bei der vollständig ausgetauschten Form im hydratisierten Zustand keine, im dehydratisierten Zustand nur eine Schwingungsbande geringer Intensität auftritt.

Abhilfe bei der unsicheren Zuordnung von Kationenschwingungsbanden ist durch Modellrechnungen zu erwarten.

Schrifttum

- [1] BRODSKIJ, I. A., und S. P. ZHDANOV: Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Napoly (Italy): 1980, S. 234.
- [2] BRODSKIJ, I. A., S. P. ZHDANOV und S. E. STANEVIC: Opt. i Spektr. **30** (1971) 58.
- [3] BUTLER, W. M., C. L. ANGELL, W. McALLISTER und W. M. RISEN: J. Phys. Chem. **81** (1977) 2061.
- [4] PEUKER, CH., und D. KUNATH: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 **77** (1981) 2079.
- [5] BAKER, M. D., G. A. OZIM und J. GODBER: Catal. Rev.-Sci. Eng. **27** (1985) 591.
- [6] BATSANOV, S. S., und S. S. DERBENEVA: Zh. Strukt. Khim. **10** (1969) 602.
- [7] LAZAREV, A. N.: Vibrational Spectra and Structure of Silicates, New York: Plenum Press 1972.
- [8] PEUKER, CH., und D. KUNATH: Workshop Adsorption of Hydrocarbons in Zeolites. Berlin (DDR) 1979, Vol. 1, S. 212.
- [9] BRODSKIJ, I. A.: Teor. i eksper. Chimia XVI (1980) 419.
- [10] BRODSKIJ, I. A., S. P. ZHDANOV, N. M. KRASAVZEVA und N. N. SAMULEVIC: 1. Vses. Konf. Primen. Zeolitov v Katalize, Novosibirsk: 1976, S. 114.
- [11] FLANIGEN, E. M., H. KHATAMI und H. A. SZYMANSKI: Ads. Chem. Ser. **101** (1971) 201.

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin

Über die Möglichkeiten der Untersuchung von Kationenverteilungen und -migrationen in A-Zeolithen mittels FIR-Spektroskopie

2. Ein einfaches elektrostatisches Schwingungsmodell

Von H. Kosslick, G. Walther, A. Roethe und K.-P. Roethe¹

Mit 6 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 30. November 1988)

Abstract

On the basis of a simple electrostatic model the reduced frequencies of all cation vibration bands observed in the i.r. spectra of A-type zeolites are strongly linear correlated to cation mass and the average cation oxygen distance. Only one fitting parameter is used. The application of the model allows a sure site dependent assignment of the observed cation vibration bands. Both vibration frequencies and cation oxygen distances involved can be estimated with high accuracy.

Einleitung

Die Unsicherheiten bei der platzabhängigen Zuordnung der in FIR-Spektren der A-Zeolithe beobachteten Kationenschwingungsbanden haben bisher eine breite Anwendung dieser Methode zur Untersuchung von Kationenverteilungen und Kationenmigrationen verhindert. In [1] wurde deshalb eine experimentelle Untersuchung der Kationenschwingungsspektren im Bereich des fernen Infrarot (FIR) von mono-, bi- und trivalent ausgetauschten A-Zeolithen durchgeführt mit dem Ziel, die noch offene Frage der Zuordnung der beobachteten Kationenschwingungsbanden zu den Kationen und ihren Plätzen im Zeolithgitter aufzuklären.

Dabei blieb eine Reihe von Unsicherheiten bestehen, die einer eindeutigen Zuordnung entgegenstehen. Dazu gehören insbesondere:

- die Abweichungen der Wellenzahlen der den SI-Kationen zugeordneten Banden von der geforderten strengen Linearität mit der Kationenmasse (Abb. 1),
- das unerwartete Auftreten zusätzlicher diskreter Banden,
- die Überlagerung von Kationen- und Gerüstschwingungsbanden und
- der ungewöhnliche Intensitätsverlauf der den MgSI-Ionen zugeordneten Bande bei 315 bzw. 305 cm^{-1} bei hohen Mg-Gehalten.

Anliegen dieser Arbeit ist es, mit Hilfe eines einfachen elektrostatischen Modells eine Schwingungsgleichung für die Wellenzahl einer Kationenschwingung abzuleiten und damit die Unsicherheiten bei der Interpretation der Kationenschwingungsspektren zu

¹ Dr. HENDRIK KOSSLICK, Dipl.-Math. GUNTER WALTHER, Dr. sc. ANNEMARIE ROETHE und Dr. sc. KLAUS-PETER ROETHE, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin DDR-1199.

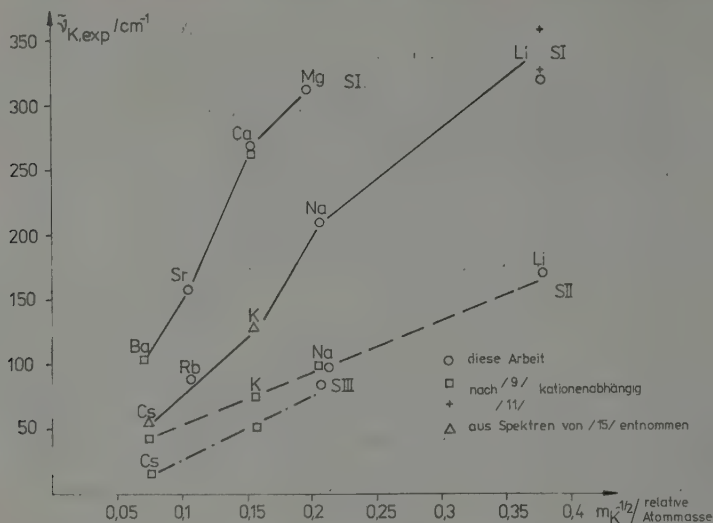


Abb. 1. Abhängigkeit der Wellenzahlen der Kationenschwingungsbanden von den Kationenmassen

überwinden. A-Zeolithe sind dafür besonders prädestiniert. Hier treten mit deutlich unterschiedlicher Koordination zum Gerüst nur drei Kationenpositionen auf, für die ausreichende Strukturdaten vorliegen.

Schwingungsmodell

Für die Kationen in den Sauerstoffringen der Zeolithe existieren drei Schwingungsmöglichkeiten, zwei entartete Schwingungsfreiheitsgrade in der Ringebene gegen die Sauerstoffatome und ein Schwingungsfreiheitsgrad senkrecht zur Ringebene. Es wird davon ausgegangen, daß die in den FIR-Spektren beobachteten Kationenbanden den Schwingungen der Kationen in der Ringebene gegen die Sauerstoffatome zuzuordnen sind. Obwohl nicht bewiesen, spricht eine Reihe von Indizien für eine solche Annahme. So besitzen die in den Spektren verschiedener Salze, Silikate [2, 3] und wäßriger Lösungen [4] beobachteten Kationenbanden, bei denen die Kationen nur gegen die Sauerstoffatome schwingen können, ähnliche Wellenzahlen. Das trifft auch für die Kationenschwingungen in zyklischen Ethern zu [5]. Verschiedene Berechnungen zeigen überdies, daß die Schwingungen der Kationen parallel zu den Sauerstoffatomen bei wesentlich kleineren Wellenzahlen zu erwarten sind als die Schwingungen der Kationen gegen die Sauerstoffatome [6]. Wegen des bekanntlich großen Masseunterschiedes zwischen Kation und Zeolithgerüst kann man die Kationenschwingung näherungsweise als von den Gerüstschwingungen entkoppelt betrachten, zumal sich auch der Charakter der Kation-Gerüst-Bindung (nahezu homöopolar) deutlich vom Charakter der Bindun-

gen innerhalb des Zeolithgerüsts (heteropolar) unterscheidet und die Kation-Gerüst-Bindung wesentlich schwächer ist als die Bindungen innerhalb des Zeolithgerüsts.

Man kann davon ausgehen, daß sich das Kation in der Nähe der Gleichgewichtslage, also in der Nähe des Potentialminimums, befindet. Hier verlaufen die harmonische und anharmonische Potentialfunktion nahezu identisch. Daraus folgt, man kann die Schwingung eines Kations gegen ein Sauerstoffatom des Zeolithgerüsts mit der Schwingungsgleichung für eine einfache harmonische Oszillation

$$\tilde{\nu}_K = \frac{1}{2\pi c_L} \sqrt{\frac{f}{m_K}} \quad (1)$$

näherungsweise beschreiben, wobei ν_R die Wellenzahl der Kationenschwingung, c_L die Lichtgeschwindigkeit, m_K die Masse des Kations und f die Kraftkonstante der Schwingung, letztere die einzige Unbekannte, darstellt.

Um eine Vorstellung über die Kraftkonstante der Kationenschwingung zu erhalten, wird eine Plausibilitätsbetrachtung mit einem 2-Massen-Modell durchgeführt. Dabei wird angenommen, daß das Kation mit der Ladung q_K gegen ein ruhendes, das Zeolithgerüst repräsentierendes Sauerstoffatom mit der Ladung q_G und mit einer gegenüber der Kationenmasse vergleichsweise großen Masse schwingt. Der Abstand beider Atome sei R . Für das Potential $U(R)$ dieses Kations wird bei Berücksichtigung der ionischen und repulsiven Wechselwirkung erhalten [8]:

$$u(R) = -\frac{q_K q_G}{R} + \lambda \exp(R/\varrho), \quad (2)$$

worin λ und ϱ Konstanten des Repulsionsterms sind.

Im Potentialminimum ist die erste Ableitung dieses Ausdrucks nach R gleich Null.

Durch Ersatz von λ durch

$$\lambda = \frac{q_K q_G}{R_0^2} \exp(R_0/\varrho) \quad (3)$$

und Einführung der Vereinfachung $\varrho = 1/(C_e R_0)$ und nochmalige Differentiation wird für die effektive Kraftkonstante erhalten

$$k = \frac{C_e - 2}{R_0^2} \left(\frac{q_K q_G}{R_0} \right). \quad (4)$$

Dieser Ausdruck enthält neben dem Strukturparameter R_0 nur eine, die elektronische Repulsion berücksichtigende Konstante C und das ionische Wechselwirkungspotential $u(R)$.

Der bisher verwendete zweiatomige Potentialansatz berücksichtigt bei der Beschreibung der energetischen Verhältnisse des Kations die Fernwechselwirkung und die Koordination zu seiner Umgebung im Zeolithgitter nur unzureichend. Er wird daher in einer Analogiebetrachtung durch das elektrostatische Kationenpotential

$$U_{CK} = \sum_{k \neq j}^j \frac{q_k q_j}{r_{kj}} \quad (5)$$

ersetzt, wobei q_k die Ladung des betrachteten Kations und q_j die Ladungen aller übrigen Atome im Gitter, r_{kj} die Abstände des Kations zu den j -ten Gitteratomen sind.

Erhält C_0 den Charakter einer Anpassungskonstanten C und ist modellgemäß unabhängig vom Kation und dessen Koordination, dann gilt für die Kraftkonstante der Kationenschwingung:

$$K = \frac{C - 2}{R_0^2} U_{CK}. \quad (6)$$

Durch Einsetzen in die Schwingungsgleichung (1) wird erhalten

$$\tilde{\nu}_K = \frac{1}{2\pi c_L} \sqrt{\frac{C - 2}{m_K R_0^2}} U_{CK}. \quad (7)$$

Mit $r_{kj} = p_{kj} R_0$ ($\frac{1}{p_{kj}}$ ist die Madelung-Konstante) erhalten wir weiter

$$\tilde{\nu}_K = \frac{1}{2\pi c_L} \sqrt{\frac{C - 2}{m_K R_0^2} \sum_{k \neq j} \frac{q_k q_j}{p_{kj}}}. \quad (8)$$

Der vom Abstandsparameter R_0 befreite Summenterm, das „reduzierte Potential“, ist nützlich bei der Anwendung des Modells.

Unter der Voraussetzung, daß die strukturabhängige Madelung-Konstante innerhalb kleiner Abstandsänderungen konstant ist, gilt potentialabhängig und damit ladungs- und koordinationsabhängig

$$\tilde{\nu}_K \sim m_K^{-1/2} R_0^{-3/2} \quad (9)$$

und potentialunabhängig

$$\frac{\tilde{\nu}_K}{\frac{1}{2\pi c_L} \sqrt{(C - 2) \sum_{k \neq j} \frac{q_k q_j}{p_{kj}}}} = m_K^{-1/2} R_0^{-3/2}. \quad (10)$$

R_0 stellt den mittleren Kation-Sauerstoff-Abstand, also nicht etwa den Kationenradius oder die Summe von Kationen- und Sauerstoffradius dar.

Eingabedaten des Modells

Die Berechnung der Coulombschen Kationenpotentiale für die am zentralen Kubooktaeder gelegenen Positionen SI, SII und SIII nach Gl. (5) erfolgte durch Summation der den Ionen zugeordneten Ladungen $q_k q_j$ über die Abstände r_{kj} . Um Konvergenz zu sichern, wurde ein Zeolithcluster von 27 Sodalitheinheiten verwendet. Diese Clustergröße ist mehr als ausreichend, weil schon 1 Sodalitheinheit $> 30\%$ und 7 Sodalitheinheiten $> 90\%$ der Gesamtwechselwirkung Kation-Gerüst bringen [7]. Die Gerüstbausteine und die Kationen wurden entsprechend den Strukturangaben für dehydratisiertes Na_{12}A [8] im Cluster angeordnet.

Um Verfälschungen zu vermeiden, wurde die Minimierung der Kationenpotentiale durch Variation der Abstandsparameter nicht durchgeführt, und das NaSIII-Kation

dem zu berechnenden SI- oder SII-Kation gegenüber im benachbarten Hohlraum lokalisiert. Im Punktgitter des Zeolithen wird den Kationen wegen ihrer ionischen Bindung zum Gerüst ihre volle Ladung zugeordnet. Der Gerüstbindungscharakter wurde näherungsweise als heteropolar angesehen und die quantenchemischen Rechnungen entstammenden Atomladungen $\text{Si}/\text{Al} = +0,9$ und $\text{O} = -0,7$ verwendet.

Die Kationenpotentiale unterscheiden sich deutlich für SI-, SII- und SIII-Positionen und nehmen mit steigender Kationenladung stark zu (Tab. 1).

Tabelle 1. Kationenpotentiale und reduzierte Potentiale in A-Zeolith

Kationenladung	Position SI	SII	SIII
Kationenpotential in eV ¹			
+1 (NaA)	8,72	4,83	2,68
+2	20,95	11,6	6,74
+3	34,0		
reduziertes Potential B in $10^{-19} \text{ g cm}^3 \text{ s}^{-2}$			
+1	3,237 ²	2,669	1,285
+2	7,73	6,41	
+3	12,75		

¹ R_0 des NaA: $R_{0,\text{SI}} = 0,232 \text{ nm}$; $R_{0,\text{SII}} = 0,345 \text{ nm}$; $R_{0,\text{SIII}} = 0,3 \text{ nm}$

² Anstieg Abb. 3

Die von OGAWA berechneten Potentiale ließen das nicht erkennen. Das ist möglicherweise auf die von ihm zugelassene rein statistische Kationenverteilung und auf die Anwendung von Potentialminimierungsprogrammen, die mit willkürlicher Variation von r_{kj} arbeiten, zurückzuführen.

Das reduzierte Potential hängt sowohl von der Ladung wie auch von der Fernwechselwirkung der Kationen ab. Letztere, als relative Änderung der Madelung-Konstanten ausgedrückt (Tab. 2), läßt erkennen, daß der Anteil der Fernwechselwirkung über SII zu SIII abnimmt. Beim Eintausch mehrwertiger Kationen steigt dagegen der Anteil,

Tabelle 2. Relative Veränderung der Madelung-Konstante beim Eintausch mehrwertiger Kationen (bezogen auf das Me^+SI -Kation)

Kation	$\sum_{k \neq j} \frac{1}{p_{kj}} \bigg/ \sum_{k \neq j} \frac{1}{p_{kj} \text{Me}^+ \text{SI}}$		
	SI	SII	SIII
Me^+	= 1	0,833	0,395
Me^{2+}	1,22	1,02	—
Me^{3+}	1,33	1,11	—

weil proportional zur Ladung einwertige Kationen aus dem Gitter entfernt werden. Die Zahl der Kationen wird kleiner, folglich muß sich der Anteil der Coulombschen interionischen Kation-Kation-Repulsion verringern, so daß das Potential um einen zusätzlichen Betrag ansteigt.

Der Einfluß des Strukturparameters R_0 auf das Coulombsche Potential ist in A-Zeolithen vorwiegend für die SI-Position von Interesse, die SIII-Position ist kaum besetzt, und die 08-Ringe der SII-Position sind groß genug zur Lokalisierung aller Kationen mit R_0 etwa 0,345 nm im bzw. nahe dem Zentrum. In der SI-Position nehmen nach einer empirischen Korrelation die R_0 -Werte mit dem Kationenradius zu (Abb. 2), wobei Austauschgrad und Kationentyp den R_0 -Wert beeinflussen.

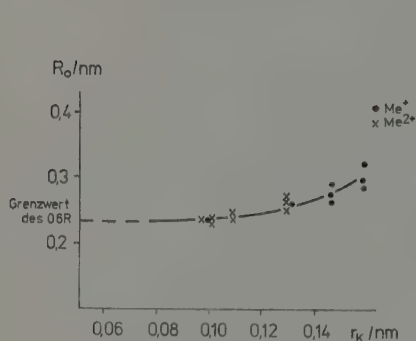


Abb. 2

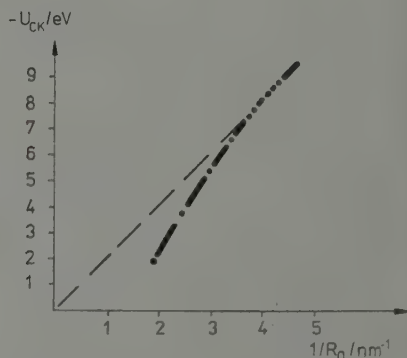


Abb. 3

Abb. 2. Abhängigkeit des R_0 -Wertes vom Kationenradius für SI-Kationen in A-Zeolithen

Abb. 3. Abhängigkeit des Coulombschen Potentials eines Me^+ -Kations auf SI vom reziproken Kation-Sauerstoff-Abstand

Im Bereich der auftretenden Kation-Sauerstoff-Abstände in SI von etwa 0,2 ... 0,3 nm existiert näherungsweise eine lineare Abhängigkeit zwischen den Kationenpotentialen und $1/R_0$ (Abb. 3). Damit ist die Modellannahme der Konstanz der Madelung-Konstanten über den hauptsächlich interessierenden Abstandsbereich erfüllt.

Die Modellannahme über die Konstanz des Anpassungsparameters C ist erfüllt. Es gelang, die Banden der eigenen Messungen und die aus der Literatur bekannten unabhängig von der Kationenposition einheitlich als Gerade unter 45° durch den Ursprung als Funktion der Kationenmasse und des Strukturparameters R_0 entsprechend Gl. (10) darzustellen (Abb. 4). Es wird betont, daß die Messungen der FIR-Banden und der röntgenographischen Strukturparameter an unterschiedlichen Proben und von voneinander unabhängigen Autoren ausgeführt wurden.

Nach dem Nachweis der Konstanz der Madelung-Konstanten ist C die einzige Anpassungskonstante in dieser Gleichung. Der Anpassungsparameter wurde bestimmt zu $C = 4,28 \pm 5\%$.

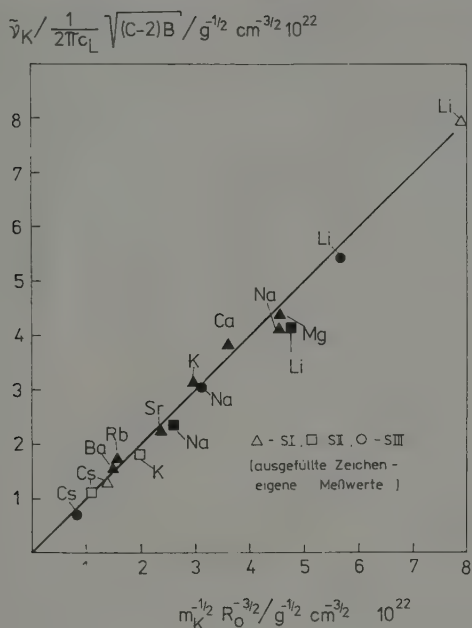


Abb. 4. Korrelation zwischen Wellenzahlen der Kationenschwingungen, Masse und Strukturparameter von Kationen in A-Zeolithen

Wellenzahlberechnung und Zuordnung der Kationenschwingungsbanden

Alle in den FIR-Spektren der Alkali und Erdalkali enthaltenden A-Zeolithe beobachteten Kationenschwingungsbanden wurden durch Vergleich mit den nach Gl. (8) vorausberechneten Wellenzahlen den Positionen SI bis SIII zugeordnet (Tab. 3).

Durch die Vorausberechnung der ν_k -Werte unter Vorgabe der reduzierten Potentiale (Tab. 1) und der Kation-Sauerstoff-Abstände wurden die in der Literatur aufgetretenen Unsicherheiten der Zuordnung von in Na-, K-, CsA-Zeolithen beobachteten Schwingungen überwunden, die NaSIII-Bande erstmals aufgefunden und das in [1] festgestellte scheinbare Nichtauftreten von CaSI- und LaSI-Banden erklärt.

Eindeutig gehören die Banden bei 210, 130, 55/60 cm^{-1} zu den Na-, K-, Cs-Schwingungen auf SI und die bei 100, 75, 46 cm^{-1} zu denen auf SII.

Ein wesentliches Ergebnis ist, daß sich die Wellenzahlen der Kationenschwingungsbanden der SII- und SIII-Position ausreichend für eine getrennte Observation unterscheiden. So werden die in den Spektren des NaCsA bzw. KA aufgefundenen Banden bei 20 bzw. 55 cm^{-1} [9] den CsSIII- bzw. KSIII-Ionen zugeordnet. Sie treten nur bei Cs- und K-ausgetauschten A-Zeolithen auf, und ihre Wellenzahl ist ähnlich den in X-Zeolithen von [10] zugeordneten CsSIII = 33, RbSIII = 40, KSIII = 54, NaSIII = 66 cm^{-1} .

Tabelle 3. Nach Gl. (10) berechnete und experimentell beobachtete Kationenschwingungsbanden in dehydratisierten A-Zeolithen

Kation	Position								
	SI				SII		SIII		
	R_0 [nm]		$\bar{\nu}_K$ [cm ⁻¹]		$\bar{\nu}_K$ [cm ⁻¹]		R_0 [nm]	$\bar{\nu}_K$ [cm ⁻¹]	
			ber.	exp.	ber. ^c	exp.		ber.	exp.
Li	0,194	[16]	498		187,5	170			
	0,23 ^b		386	360					
Na	0,232	[8]	208	210	103,0	100	0,287	94,7	87
K	0,259	[23]	136	130	79,0	75	0,293	71,1	55
	0,261		134						
Rb	0,2618	[17]	91	80 ^c					
	0,2716		86		53,4	–			
	0,2961		76						
Cs ^a	0,2873	[18]	63	55/60	42,8	46	0,4 ^d	19	20
	0,3212		54						
	0,296	[19]	60						
Mg	0,23 ^b		314	315	155,3	150/170			
Ca ^a	0,232	[20]	243	270					
	0,2272	[21]	251	270	121,0	115			
	0,2356		238						
Sr	0,2313	[21]	163	160 ^e	82,3	–			
	0,2451		152						
Ba	0,251	[22]	117	106 ^e	65,8	–			
	0,2691								
	0,274		103						
La	0,23 ^b		171	–					

^a unterschiedliche Austauschgrade^b R_0 geschätzt aus Abb. 2^c $R_0 = 0,345$ ^d geschätzter R_0 -Wert^e hydratisierter bzw. partiell hydratisierter Zeolith

Die bisher im NaA-Spektrum nicht beobachtete NaSIII-Bande konnte nahe dem berechneten Wert bei 87 cm⁻¹ erstmals nachgewiesen werden (Abb. 5). Als Folge der geringen Besetzungsdichte dieser Position erforderte der Nachweis hohe Akkumulationsraten und wegen der extremen Empfindlichkeit des NaSIII gegenüber Wasser dessen Ausschluß während des Meßvorgangs.

Die beim Übergang von NaA zu CaA nur wenig veränderte Bande bei 265/270 cm⁻¹ wurde geklärt als abnehmende Gerüstschwingung des NaA bei 265 cm⁻¹ und gleichzeitig zunehmende CaSI-Bande bei 270 cm⁻¹ (Abb. 6 in [1]).

Die für LaSI vorausberechnete Schwingung bei 171 cm⁻¹ konnte im hydratisierten A-Zeolith nicht identifiziert werden. Bei geringen Austauschgraden wird sie von der breiten NaSI-Bande bei 185 cm⁻¹ überlagert (Abb. 9 in [1]), hohe La-Gehalte führen

zur Amorphisierung des Zeoliths. In dehydratisierten NaLaA-Zeolithen sollte die LaSI-Bande mindestens als Schulter der NaSI-Bande (210 cm^{-1}) erkennbar werden.

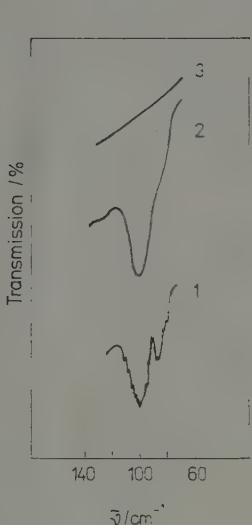


Abb. 5

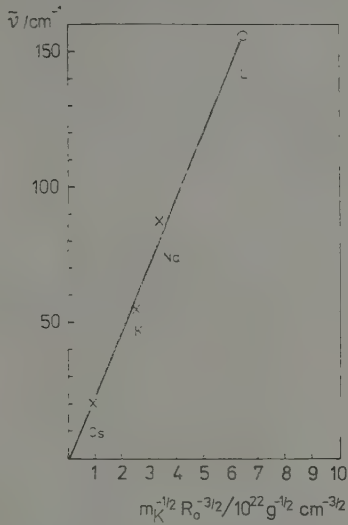


Abb. 6

Abb. 5. Einfluß der Hydratation auf die NaSII- und NaSIII-Bande des Zeoliths NaA
1 – dehydratisiert
2 – Anwesenheit von Restwasser
3 – hydratisiert

Abb. 6. Abhängigkeit der Wellenzahl der Me^+SIII -Kationenschwingungsbande $\bar{\nu}_K$ von der Kationenmasse m_K und dem Kation-Sauerstoff-Abstand R_0

Berechnung des Kation-Sauerstoff-Abstandes aus IR-spektroskopischen Daten

Generell stimmen die mit dem Modell aus IR-Daten berechneten R_0 -Werte sehr gut mit röntgenographisch bestimmten überein (Tab. 4). Dabei muß man bedenken, daß

Tabelle 4. Vergleich der aus experimentellen $\bar{\nu}_K$ abgeschätzten Kation-Sauerstoff-Abstände R_0 mit den aus Röntgenuntersuchungen bekannten

Position SI	$\bar{\nu}_K$ [cm^{-1}]	R_0 [nm]	
		FIR	X-ray
Na	210	0,2305 (70)	0,2319 (5) [11]
K	130	0,267 (9)	0,2590 (3) [12]
Cs	55–60	0,305 (9)	0,2961 (10) [13]
Mg	315	0,232 (7)	–
Ca	270	0,2175 (70)	0,227–0,232 [14]
Sr	160	0,2375 (76)	0,2313–0,2451 [14]
Ba	106	0,269 (9)	0,269–0,27 [15]

die bei den IR- und RKSA-Untersuchungen benutzten Proben nicht identisch sind. Die Genauigkeit der IR-spektroskopisch bestimmten Werte ist allerdings eine Größenordnung kleiner, wenngleich die Standardabweichung nur 3,2% beträgt.

In den FIR-Spektren der Li- und Mg-ausgetauschten A-Zeolithe auftretende „Unregelmäßigkeiten“ lassen sich auf den Einfluß des Kation-Sauerstoff-Abstandes zurückführen. Einmal bewirken wegen der ohnehin großen Wellenzahlen der diesen Kationen zugeordneten Schwingungen auch absolut kleine R_0 -Änderungen größere Verschiebungen der Bandenlage. Andererseits sind es auch diejenigen Kationen, die aufgrund ihres großen Ionenpotentials die größten Gitterdeformationen und damit R_0 -Änderungen verursachen.

Für Li-ausgetauschte A-Zeolithe wurde bisher eine Reihe von Schwingungsbanden verschiedener Wellenzahlen als besonders empfindlich gegenüber Li-Substitution identifiziert [11]. Nach dem vorliegenden Modell ist dies mit der Existenz unterschiedlicher Lithium-Sauerstoff-Abstände in den 06R zu deuten (Tab. 5). Der Abstand 0,325 nm

Tabelle 5. LiSI-Sauerstoff-Abstände, aus $\bar{\nu}_{K,exp}$ abgeschätzt nach Gl. (10)

Zeolith	$\bar{\nu}_K$	R_0
	[cm ⁻¹]	[nm]
Na ₆ Li ₆ A	230	0,325 (10)
	320	0,260 (8)
LiA	330 sh	0,255 (8)
	360	0,241 (7)

würde mit einer hohen Beweglichkeit der Li-Ionen verbunden sein; leicht bewegliche Li-Ionen wurden durch NMR-Untersuchungen [12] in den großen Hohlräumen von NaLiY-Zeolithen nachgewiesen. Weiterhin konnte die LiSIII-Bande im Spektrum identifiziert werden; sie liegt bei 156 cm⁻¹, was einem Li-O-Abstand von etwa 0,3 nm entspricht (Abb. 6, vgl. Abb. 4 in [1]).

Der in dehydratisierten und hydratisierten Mg-ausgetauschten A-Zeolithen unerwartete Intensitätsverlauf der den MgSI-Kationen zugeordneten Banden bei 315 bzw. 305 cm⁻¹ mit steigendem Mg-Gehalt deutet auf eine Veränderung der Anordnung der Mg-Ionen in den 06R hin. Hinweise auf eine nennenswerte Besetzung der SII-Position durch Mg-Ionen in den 08R, wie sie für CaA, SrA und BaA röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, liegen in den Spektren nicht vor. Läßt man in Analogie zu Cu- und Zn-ausgetauschten A-Zeolithen [13, 14] Gitterverzerrungen mit MeSI-O-Abstandsverkürzung auf 0,19 ... 0,2 nm für dehydratisierte, hochausgetauschte NaMgA-Zeolithe zu, dann würde sich die MgSI-Bande in den Bereich von 400 cm⁻¹ verschieben. Wegen Überlagerung mit einer Gerüstschwingungsbande wäre die Bande dieses Kationenanteils im Spektrum nur schwer zu erkennen. Im hydratisierten Zustand werden prinzipiell die Kation-Sauerstoff-Abstände vergrößert, das führt zur Bandenverschiebung in Richtung kleinerer Wellenzahlen und zur Bandenverbreiterung. Im Zusammenhang mit der verminderten Besetzungsdichte verschwindet dadurch bei MgA die Bande bei 305 cm⁻¹.

Schlußfolgerung

Aufgrund der ähnlichen koordinativen Bindungen der Kationen in den Zeolithen sollten das Modell und die Methoden seiner Anwendung auch auf andere Zeolithtypen übertragbar sein.

Für fördernde Diskussionen und Anregungen danken wir Herrn Prof. Dr. habil H. KRIEGSMANN.

Schrifttum

- [1] KOSSLICK, H., F. OSCHÜTZ, CH. PEUKER, A. ROETHE und K.-P. ROETHE: Z. phys. Chemie, Leipzig, im Druck.
- [2] CHANG, T. G., und D. E. IRISH: Can. J. Chem. **51** (1973) 118.
- [3] ISHII, M., T. SHIMANOUCI und M. NAKAHIRA: Inorg. Chim. Acta **1** (1967) 387.
- [4] LUCK, W. A. P.: Structure of Water and Aqueous Solutions, Weinheim: Chemie und Physik 1974, Kap. III.
- [5] TSATGAS, A. T., R. M. STEARNS und W. M. RISEN JR.: J. Amer. Chem. Soc. **94** (1972) 5247.
- [6] TAKAISHI, T., und H. HOSOI: J. Phys. Chem. **86** (1982) 2089.
- [7] COHEN DE LARA, E., und T. TAN NGUYEN: J. Phys. Chem. **80** (1976) 1917.
- [8] SUBRAMANIAN, V., und K. SEFF: J. Phys. Chem. **81** (1977) 2249.
- [9] BRODSKIJ, I. A.: Teor. i eksper. Chimia XVI (1980) 419.
- [10] BRODSKIJ, I. A., und S. P. ZHDANOV: Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Napoli (Italy): 1980.
- [11] BRODSKIJ, I. A., S. P. ZHDANOV, N. M. KRASAVZEVA und N. N. SAMULEVIC: 1. Vses. Konf. Primen. Zeolitov w Katalize, Novosibirsk: 1976, S. 116; BRODSKIJ, I. A., S. P. ZHDANOV und A. E. STANEVIC: Sov. Phys. Solid State **19** (1977) 549.
- [12] HERDEN, H., D. HOPPACH, W.-D. EINICKE, R. SCHÖLLNER und S. DYER: Z. Chem. **20** (1980) 272.
- [13] LEE, H. S., und K. SEFF: J. Phys. Chem. **85** (1981) 397.
- [14] MCCUSKER, L. B., und K. SEFF: J. Phys. Chem. **85** (1981) 465.
- [15] ZHDANOV, S. P., S. S. CHVACHEV und N. N. SAMULEVIC: Synthetische Zeolithe, Moskau: Chimia 1981.
- [16] HERDEN, H.: persönliche Mitteilung.
- [17] FIROR, R. L., und K. SEFF: J. Amer. Chem. Soc. **99** (1977) 1112.
- [18] FIROR, R. L., und K. SEFF: J. Amer. Chem. Soc. **99** (1977) 6249.
- [19] SUBRAMANIAN, V., und K. SEFF: J. Phys. Chem. **84** (1980) 2928.
- [20] SEFF, K., und D. P. SHOEMAKER: Acta Crystallogr. **22** (1967) 162.
- [21] FIROR, R. L., und K. SEFF: J. Amer. Chem. Soc. **100** (1978) 3091.
- [22] KIM, Y., V. SUBRAMANIAN, R. L. FIROR und K. SEFF: Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites, ACS Symp. Ser. **136** (1980) 137.
- [23] FLUTH, J. J., und J. V. SMITH: J. Phys. Chem. **83** (1979) 741.

(Als Manuskript gedruckt)

Department of Chemistry, University College of Science, Sukhadia University, Udaipur, India

Short Information

Thermoelectrochemical cell: A Newer Approach to Solar Energy ConversionBy Suresh C. Ameta, P. K. Jain¹ and D. Sharma

With 2 Tables

(Received 12th January 1988)

Abstract

Different phase changing compounds have been used with methanol as solvent to convert the thermal part of solar energy into electricity. In case of cobalt chloride, the thermopotential and thermocurrent generated by the thermoelectrochemical cell were 267 mV and 38 μ A, respectively. Current-voltage characteristics of three such cells, their power point, fill-factors and conversion efficiencies were determined. The performances of these cells were also investigated at their power points in dark. The contribution of the photo and the thermal part of solar energy towards electrical output has been determined.

Thermal collection and solar energy conversion had been the subject of intensive investigations in last two decades, and the main demerit associated with such devices is its storage part. The important heat storage methods available are sensible heat storage [1], latent heat storage [2], and thermochemical storage [3, 4]. The low temperature thermal decomposition of water has been discussed by ABRAHAM and SCHREINER [5] and Moss [6].

In recent years, the use of phase change materials for storing the thermal energy of solar insulation has attracted the attention of chemists all over the world [7, 8]. Phase transition reaction between cobalt chloride and isopropyl alcohol for heat storage has been reported by KIMMIL and TOMKINS [9]. Although the use of such phase transition reactions in storing thermal energy has been suggested, the picture of such reactions is still obscure and yet no systematic trends have been established. Some electrical changes may also be associated with these reactions, but nothing is known about this kind of behaviour and therefore, the present work was undertaken.

Experimental

A H-shaped glass tube was used in the present work. Cobalt chloride (SM 'GR'), nickel chloride (SM 'GR') and copper chloride (EM) were used with methanol (SM 'GR') as solvent. The tube was filled with a known amount of the solution of the salt in methanol (total volume 20 ml). HCl was used to adjust the pH of the system. A platinum electrode (1.0×1.0 cm²) was dipped in one limb of 'H' tube and a saturated calomel electrode was kept in the other. Terminals of the electrodes were connected to the digital pH meter (Systronics, Model 335) and the whole cell was kept in dark. The

¹ SURESH C. AMETA and P. K. JAIN, Department of Chemistry, University College of Science, Sukhadia University, Udaipur (Rajasthan) 313001, India.

potential was measured in dark when stable value was obtained in dark and then the limb containing platinum electrode was exposed to a tungsten lamp (200 W, Sylvania). The visible radiations were cut-off by placing a combination of red and blue cellophane papers near the exposed limb, and a water cell was used for cutting infra-red radiations. The temperature of the two limbs of the cell were also measured. The variation in potential with the period of illumination was measured and after some time, a stable potential was attained. The difference between the stable potential after illumination and the stable potential in dark is termed as thermopotential.

Current was measured by a multimeter (Systronics Model 435) after illumination and termed as 'thermocurrent'. Intensity of light was measured by solarimeter (CEL, model SM 203). Current voltage ($i - V$) characteristics of the cell were recorded by using an external load (log 500 K) in the circuit. The performance of the cell (storage capacity) was observed at its power point using desired external load after removing the source of illumination.

Results and Discussion

The photo and thermal contributions in electrical output of the cell have been observed and results are reported in Table 1.

Table 1. Photo- and Thermal Contributions
Solvent = Methanol; Intensity = 13.2 mW cm^{-2}

Salts	Thermo- potential [mV]	Thermo- current [μA]	Photo- potential [mV]	Photo- current [μA]
Cobalt chloride	267.0	38.0	28.0	16.0
Nickel chloride	72.0	83.0	17.0	38.0
Copper chloride	70.0	96.0	11.0	49.0

From the above data, it is clear that in case of these salts thermal energy contribution is much greater as compared to photo contribution, however, the total contribution is still greater than the sum of the two components. The terms thermo- and photo- are related to the use of infra-red and visible radiations, respectively.

Table 2. Solvent = Methanol; Intensity = 13.2 mW cm^{-2}

Salts	Fill-factor (n)	Conversion efficiency (%)	Performance (capacity to work in dark) (min)
Cobalt chloride	0.38	0.0014	22.0
Nickel chloride	0.23	0.0366	15.0
Copper chloride	0.12	0.1560	17.0

The name 'thermopotential' is justified as it will differentiate this type of potential from thermo e.m.f., which is generated due to temperature difference at two junctions (thermocouple). The proposed name is also justified because the term photopotential is used in case of photogalvanic and photoelectrochemical cells. As such cells generates potential when exposed to thermal part of solar energy, it is proposed to name them as "Thermoelectrochemical cells".

The fill-factor, conversion efficiency and performance of the thermoelectrochemical cells have been reported in Table 2.

These results suggest that such thermoelectrochemical cells are useful and the use of phase transition materials in thermoelectrochemical cells have opened up new avenues of researches in this direction. Further work is in progress.

References

- [1] SHELTON, J.: Solar Energy **17** (1975) 138.
- [2] TELKES, M.: Solar Energy Research, Univ. Wisconsin, Wisconsin (1955).
- [3] Electric Power Research Institute: EPRLEM-256, Final Report-I. Project 788-1 (Dec. 1976).
- [4] WENTWORTH, W. E., and E. CHEN: Solar Energy **18** (1976) 205.
- [5] ABRAHAM, B. M., and F. SCHREINER: Science **180** (1973) 959.
- [6] MOSS, L. R.: Science **180** (1973) 1372.
- [7] CHEN, PHILIPS: "Entertaining and Educational Chemical Demonstration", Chemical Elements Publishing Co., Carmarillo, California (1974) p. 36.
- [8] SHIFLETT, R. B.: J. Chem. Edu. **55** (1978) 103.
- [9] KIMMIL, H. S., and R. P. T. TOMKINS: J. Chem. Edu. **56** (1979) 615.

Bestimmung des Bandenformindex mittels Voigtfunktion¹Von W. Quapp², S. Ferner und R. Salzer³

Mit 1 Abbildung und 2 Tabellen

(Eingegangen am 12. November 1987)

Die Profile von IR-Absorptionsbanden lassen sich durch statistische Verteilungsfunktionen nähern, z. B. der Cauchy- oder Gaußfunktion (Tab. 1) bzw. durch Produkt- oder Summenfunktion [1] aus beiden. Den physikalischen Prozessen besser gerecht wird jedoch die Faltung von Cauchy- und Gaußfunktion, d. h. die Voigtfunktion:

$$k(\tilde{\nu})_{\text{Voigt}} = \int_{-\infty}^{+\infty} k(z)_{\text{Cauchy}} \cdot k(z - \tilde{\nu})_{\text{Gauß}} dz.$$

Tabelle 1. Isoliert betrachtete Cauchy- und Gaußanteile der Voigtfunktion

	Cauchy	Gauß
	$k(\tilde{\nu})_{\text{Cauchy}} = \frac{a}{\lambda^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}$	$k(\tilde{\nu})_{\text{Gauß}} = a' \exp - \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\sqrt{2} \sigma} \right)^2$
Bandenlage	$\tilde{\nu}_0$	$\tilde{\nu}_0$
Höhe	a/λ^2	a'
Halbwertsbreite	2λ	$2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$
Fläche	$F_{\text{Cauchy}} = a\pi/\lambda$	$F_{\text{Gauß}} = a' \sqrt{2\pi} \sigma$
normiert auf Höhe = 1		
	$k(\tilde{\nu})_{\text{Cauchy}} = \frac{\lambda^2}{\lambda^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}$	$k(\tilde{\nu})_{\text{Gauß}} = \exp - \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\sqrt{2} \sigma} \right)^2$
normiert auf Fläche = 1		
	$k(\tilde{\nu})_{\text{Cauchy}} = \frac{1}{\pi} \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}$	$k(\tilde{\nu})_{\text{Gauß}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp - \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\sqrt{2} \sigma} \right)^2$
Höhe	$1/(\pi\lambda)$	$1/(\sqrt{2\pi} \sigma)$

¹ Herrn Professor Dr. G. GEISELER zum 75. Geburtstag gewidmet.² Dr. rer. nat. WOLFGANG QUAPP, Sektion Mathematik der Karl-Marx-Universität Leipzig, Karl-Marx-Platz, Leipzig, DDR-7010.³ Dr. sc. REINER SALZER und Dr. rer. nat. SIEGFRIED FERNER, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Talstraße 35, Leipzig, DDR-7010.

In der Literatur sind zwei unterschiedliche Ansätze für die Voigtfunktion zu finden [2, 3], die gleichzeitig und unabhängig verwendet werden:

$$\text{I:} \quad k(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\lambda}{\lambda^2 + (z - \tilde{\nu}_0)^2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z - \tilde{\nu}_0}{\sigma} \right)^2 \right] dz,$$

$$\text{II:} \quad k(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \pi \sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\lambda}{\lambda^2 + (z - \tilde{\nu}_0)^2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z - \tilde{\nu}_0}{\sigma} \right)^2 \right] dz.$$

Beide Ansätze unterscheiden sich durch den Faktor $1/\sqrt{2\pi}\sigma$. Aus Tab. 1 läßt sich ableiten, daß in Ansatz I bei flächennormiertem Cauchyanteil der Gaußterm auf eine Höhe von 1 festgelegt wurde. Dagegen sind in Ansatz II sowohl der Cauchy- als auch der Gaußanteil auf eine Fläche von 1 bezogen.

Beide Ansätze wurden daraufhin untersucht, wie sie sich für die Beschreibung des Bandenprofils durch nur einen Parameter eignen. Für diesen Parameter wurde das Verhältnis λ/σ vorgeschlagen [4, 5].

Beim Ansatz I ist der Gaußanteil auf eine Höhe $a = 1$ festgelegt. Es ist deshalb notwendig, vor einer Anpassung mit der Voigtfunktion die Höhe der experimentellen Banden zu normieren. Da jedoch das Maximum der Voigtfunktion (Integrallösung als Standardintegral nach [6])

$$\begin{aligned} k(\tilde{\nu}_0) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\lambda/\sqrt{2}\sigma) \exp(-t^2) dt}{(\lambda/\sqrt{2}\sigma)^2 + t^2} \\ &\quad \left(\text{mit } t = \frac{z - \tilde{\nu}_0}{\sqrt{2}\sigma}, dt = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} dz \right) \\ &= \exp(\lambda^2/2\sigma^2) [1 - \operatorname{erf}(\lambda/\sqrt{2}\sigma)] \end{aligned}$$

ausschließlich vom Parameterverhältnis λ/σ abhängt, wird durch die Normierung auch dieses Verhältnis normiert. Es ist somit nicht sinnvoll, den Voigtansatz I für Bandenprofilanalysen mittels des Parameters λ/σ zu nutzen.

Beim Ansatz II ist die Bandenfläche zu normieren. Die Exaktheit der Profilparameterbestimmung wird deshalb limitiert durch die Genauigkeit der Flächenbestimmung der experimentellen Banden. Für Banden mit bekannter Profilkurve (simulierte Banden) ist die Voigtparameterbestimmung beliebig genau durchführbar.

Simulierte Banden wurden über die Cauchy-Gauß-Summenfunktion erzeugt. Testrechnungen ergaben, daß das Parameterverhältnis λ/σ unabhängig ist von den Breiten der vorgegebenen Banden. Es erreicht sehr kleine Werte bei Vorgabe einer Gaußfunktion ($\lambda/\sqrt{2}\sigma \approx 10^{-5}$) und nimmt sehr große Werte an ($\lambda/\sqrt{2}\sigma \approx 15$), wenn eine Cauchyfunktion vorgegeben wird (Abb. 1). Für cauchyähnliche Banden wirken sich bereits geringste Profiländerungen sehr stark auf die Absolutwerte von $\lambda/\sqrt{2}\sigma$ aus, so daß schon ein Wert von $\lambda/\sqrt{2}\sigma \approx 10$ als signifikant für reine Cauchyprofile angesehen werden kann.

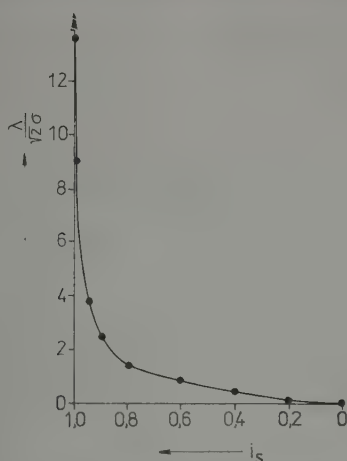


Abb. 1. Absolutwerte des Voigtparameters $\lambda/\sqrt{2}\sigma$ in Abhängigkeit vom Cauchy-Gauß-Verhältnis i_s für Banden, die mit Hilfe der Summenfunktion simuliert wurden

Voigtansatz II wurde auf Cyclohexylhalogenide angewendet, die zwei relativ isolierte C-Halogen-Valenzschwingungsbanden besitzen. Zum Vergleich wurden die Profile der betrachteten Banden auch über die Summen- und die Produktfunktion [1] berechnet (Tab. 2).

Tabelle 2. Profilparameter der C-Halogen-Valenzschwingungsbanden der Cyclohexylhalogenide

	äquatoriale Konformation				axiale Konformation			
	$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹]	$i_{\text{Prod.}}$	i_{Summe}	$\lambda/\sqrt{2}\sigma$	$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹]	$i_{\text{Prod.}}$	i_{Summe}	$\lambda/\sqrt{2}\sigma$
C ₆ H ₁₁ Cl	730	0,96	0,91	1,75	683	0,99	0,90	∞
C ₆ H ₁₁ Br	685	0,96	0,82	2,06	656	0,99	1,00	∞
C ₆ H ₁₁ I	655	0,95	0,95	1,70	639	1,00	1,00	∞

Während nichtzyklische Alkylhalogenide in Einzelfällen relativ hohe Gaußanteile liefern [7], resultiert bei den Cyclohexylderivaten stets ein hoher Cauchyanteil. Der Cauchyanteil der axialen Banden ist bis auf eine Ausnahme größer als der der äquatorialen. Die Produktfunktion differenziert am wenigsten. Summen- und Voigtfunktion liefern für die äquatoriale Konformation eine deutliche Substituentenabhängigkeit, jedoch mit entgegengesetztem Ergebnis: Das Bromid besitzt nach der Summenfunktion den geringsten, nach der Voigtfunktion den höchsten Cauchycharakter. Beim Chlorid ist das Verhältnis genau umgekehrt.

Die Messungen wurden an einem IR-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 621 durchgeführt. Die Spaltweite betrug etwa 1,7 cm⁻¹. Die Substanzen wurden als verdünnte

Lösungen in CS_2 mit 6 bis 8 Konzentrationen untersucht. Die Einzeldaten der Messungen wurden gemittelt.

Schlußfolgerungen

Der Voigtansatz II stellt eine physikalisch sinnvolle Variante der Cauchy-Gauß-Mischfunktionen dar. Trotzdem weist er einige Nachteile auf:

- Flächennormierung setzt eine genaue Kenntnis der Fläche der experimentellen Banden voraus. Diese kann aber nur für isolierte Banden mit größerer Sicherheit bestimmt werden.
- Bandenhöhe und Halbwertsbreite können aus der Voigtfunktion erst durch zusätzliche Berechnungen bestimmt werden [5], die z. T. Näherungscharakter besitzen.
- Bereits geringste Veränderungen im Profil cauchyähnlicher experimenteller Banden führen zu relativ großen Veränderungen im Profilparameter λ/σ , so daß dieser entweder nur mit einer großen Streubreite oder nur näherungsweise angegeben werden kann.
- Auch mit Hilfe der Voigtfunktion werden die Bandparameter iterativ ermittelt, d. h. die Ergebnisse besitzen Näherungscharakter.
- Daß Profile und alle Bandenparameter über Summen- und Produktfunktion gleichzeitig und ohne einschränkende Normierung erfaßt werden können, ist für experimentelle Arbeiten von großem Vorteil. Es scheint deshalb gerechtfertigt, die letzteren der Voigtfunktion für viele praktische Belange vorzuziehen.

Schrifttum

- [1] PITHA, J., und R. N. JONES: Can. J. Chem. **44** (1966) 3031.
- [2] OLSON, M. L., D. L. GRIEBLE und P. R. GRIFFITHS: Appl. Spectr. **34** (1980) 51.
- [3] NOLL, R. N., und A. PIRES: Appl. Spectr. **34** (1980) 351.
- [4] SESHADRI, K. S., und R. N. JONES: Spectrochim. Acta **19** (1963) 1013.
- [5] KIELKOPF, J. F.: J. Opt. Soc. Amer. **63** (1973) 987.
- [6] RÜSCHIK, I. N., und I. S. GRADSTEIN: Summen-, Produkt- und Integraltafeln, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.
- [7] unveröffentlichte Ergebnisse.

Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg

Kurze Mitteilung

Eine Beziehung zwischen thermodynamischen und kinetischen Kenngrößen der Flüssig/Flüssig-Extraktion

Von A. Paschke und H.-J. Bittrich¹

(Eingegangen am 29. Dezember 1988)

Abstract

A relation which shows the complex dependence of the separation factor on mass transfer rates and coefficients is derived for the extraction in a ternary system using simplified phenomenological equations of linear irreversible thermodynamics with chemical potential differences as only driving forces.

Eine Möglichkeit zur Modellierung des Stoffüberganges zwischen zwei flüssigen Phasen bieten die nach dem Formalismus der linearen Thermodynamik irreversibler Prozesse aus der Entropiebilanz resultierenden phänomenologischen Gleichungen [1].

Sie beschreiben den auf die Austauschfläche A bezogenen Stoffstrom $j_i \left(= \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} \right)$ zwischen den Phasen α und β . Berücksichtigt man, auch aus Gründen der praktischen Anwendbarkeit bei der Auswertung von Stoffaustauschversuchen, im Ausdruck für die generalisierten Triebkräfte des Stoffaustausches nur die chemischen Potentiale, so ergeben sich die Beziehungen [2]:

$$j'_i = j_i - \frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_n} j_n = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{L'_{ij}}{M_i M_j} \left(- \frac{(\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta)_T}{T} \right) \quad (1)$$

mit $i = 1, n - 1$, die nach Einführung von $(\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta)_T = RT(\ln a_j^\alpha - \ln a_j^\beta)$ für ein ternäres Stoffsystem folgende Gestalt annehmen:

$$j'_1 = k_{11} \ln(a_1^\alpha/a_1^\beta) + k_{12} \ln(a_2^\alpha/a_2^\beta), \quad (2a)$$

$$j'_2 = k_{21} \ln(a_1^\alpha/a_1^\beta) + k_{22} \ln(a_2^\alpha/a_2^\beta). \quad (2b)$$

Die Aktivitäten a_i beziehen sich dabei auf die Zusammensetzung der homogenen Phasenkerne (Bulkkonzentrationen). Zur Kennzeichnung der unterschiedlichen Anreicherung der Komponenten 1 und 2 in der aufnehmenden Phase β dient der Trennfaktor $\Phi_{12}^{\alpha\beta}$ des Extraktionsvorganges

$$\Phi_{12}^{\alpha\beta} = \frac{x_1^\beta/x_1^\alpha}{x_2^\beta/x_2^\alpha}. \quad (3)$$

¹ Dr. ALBRECHT PASCHKE und Prof. Dr. HANS-JOACHIM BITTRICH, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Otto-Nuschke-Straße Merseburg, DDR-4200.

Mit $a_i = x_i f_i$ (x_i – Molenbruch, f_i – Aktivitätskoeffizient) läßt er sich in logarithmischer Form folgendermaßen schreiben:

$$\ln \Phi_{12}^{\alpha\beta} = \ln (a_2^\alpha / a_2^\beta) - \ln (a_1^\alpha / a_1^\beta) + \ln \left(\frac{f_1^\alpha / f_1^\beta}{f_2^\alpha / f_2^\beta} \right). \quad (4)$$

Bezieht man den Trennfaktor entgegen der allgemeinen Annahme [3, 4] nicht auf den Gleichgewichtszustand, so bleiben die Aktivitäten in Gl. (4) enthalten und können durch Ausdrücke ersetzt werden, die man nach entsprechender Umformung aus Gl. (2a) und (2b) erhält:

$$\begin{aligned} \ln (a_1^\alpha / a_1^\beta) &= \left(\frac{k_{22}}{k_{11}k_{22} - k_{12}k_{21}} \right) j'_1 + \left(- \frac{k_{12}}{k_{11}k_{22} - k_{12}k_{21}} \right) j'_2 \\ &= C_1 j'_1 + C_2 j'_2, \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \ln (a_2^\alpha / a_2^\beta) &= \left(- \frac{k_{21}C_1}{k_{22}} \right) j'_1 + \left(\frac{1 - k_{21}C_2}{k_{22}} \right) j'_2 \\ &= C_3 j'_1 + C_4 j'_2. \end{aligned} \quad (5b)$$

Für den Trennfaktor resultiert die Beziehung:

$$\ln \Phi_{12}^{\alpha\beta} = (C_3 - C_1) j'_1 + (C_4 - C_2) j'_2 + \ln \left(\frac{f_1^\alpha / f_1^\beta}{f_2^\alpha / f_2^\beta} \right). \quad (6)$$

Es zeigt sich darin die komplexe Abhängigkeit des Trennfaktors von den kinetischen Parametern des Stoffüberganges. Nur im Falle des eingestellten Phasengleichgewichtes, wenn die resultierenden Stoffströme verschwinden, wird der Trennfaktor allein durch die Abweichungen des Systems vom idealen Mischungsverhalten bestimmt.

Schrifttum

- [1] KEHLEN, H., B. BARANOWSKI und J. POPIELAWSKI: Z. phys. Chemie, Leipzig **256** (1975) 713.
- [2] PASCHKE, A.: Dissertation A, TH „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg 1986.
- [3] HAMPE, M. J.: Chem. – Ing. – Tech. **50** (1978) 647 und **57** (1985) 669.
- [4] BITTRICH, H. -J., D. LEMPE und A. A. GAJLE et al.: Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Selektivlösungsmitteln. 1. Auflage, Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie 1987.

Department of Physics, Calcutta (India)

Short Communication

Mössbauer Effect Studies of Colloidal Iron ParticlesBy **P. Das** and **D. L. Bhattacharya**¹

With 1 Figure and 1 Table

(Received 25th January 1988)

Abstract

Paramagnetic doublet with broadened line width due to the diffusion of colloidal solute β -FeOOH takes place in the Mössbauer effect spectrum of the sol at room temperature. On rapidly cooling of the sol from room temperature to liquid nitrogen temperature, existence of **two** magnetic fields can be explained w.r.t. the site occupancy ratio. From the spectrum of the dried sample observed at room temperature, symmetry in the anionic environment is evidenced while during the liquid nitrogen temperature study only lattice contraction takes place. Both the paramagnetic and antiferromagnetic components are superposed also. On rapidly cooling, the environmental change in the lattice takes place because of sudden removal of anions from the lattice showing the dependence of the environments of the Fe^{3+} ions on the degree of co-ordination.

Experimental Method

To study the Mössbauer effect of colloidal Iron sol, first of all part of the sol was dried and was studied both at room temperature and at liquid nitrogen temperature. The most interesting and important evidences were observed when the sol was rapidly

Table 1. Measurements of hyperfine parameters of the colloidal Iron sol at room and at liquid nitrogen temperatures

State of the sol	Temperature at which the spectrum was observed	Value of Isomer shift in [mm/sec]	Value of Quadrupole splittings in [mm/sec]
Sol	Room temperature (Doublet)	0.134	0.8
Dried sol	Room temperature (Doublet)	0.30	0.6
Dried sol	Liquid N ₂ temperature (Sextet)	0.367	0.1
Sol	Rapidly cooled at liquid N ₂ temperature (Two Sextets)	0.10	0.40
		0.134	0.50

¹ P. DAS and D. L. BHATTACHARYA, Department of Physics, 92, A. P. C. Road, Calcutta-700009, India.

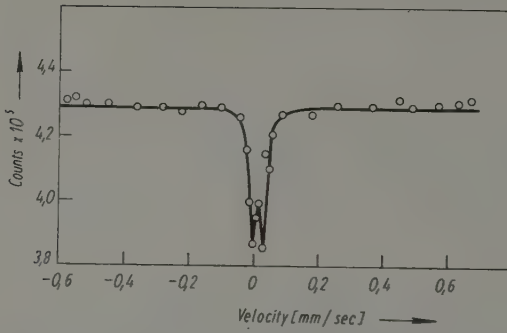


Fig. 1(a) Mössbauer pattern of the dried sol at room temperature

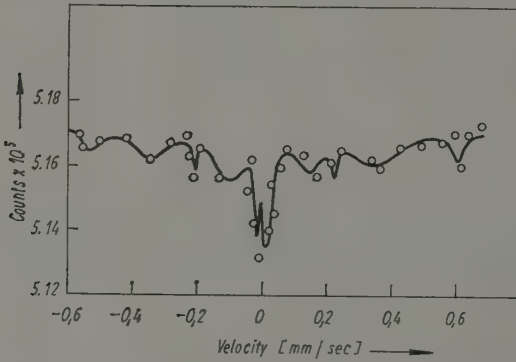


Fig. 1(b) Mössbauer spectrum of the sol at room temperature

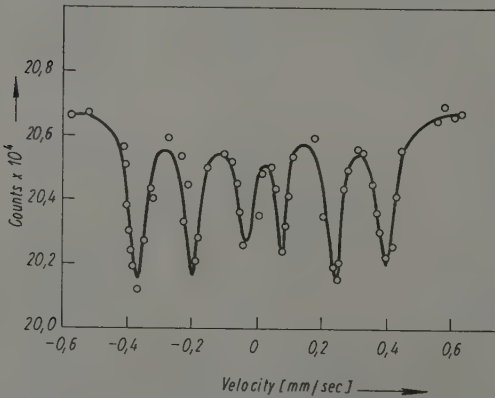


Fig. 1(c) Mössbauer pattern of the dried sol at liquid N_2 temperature

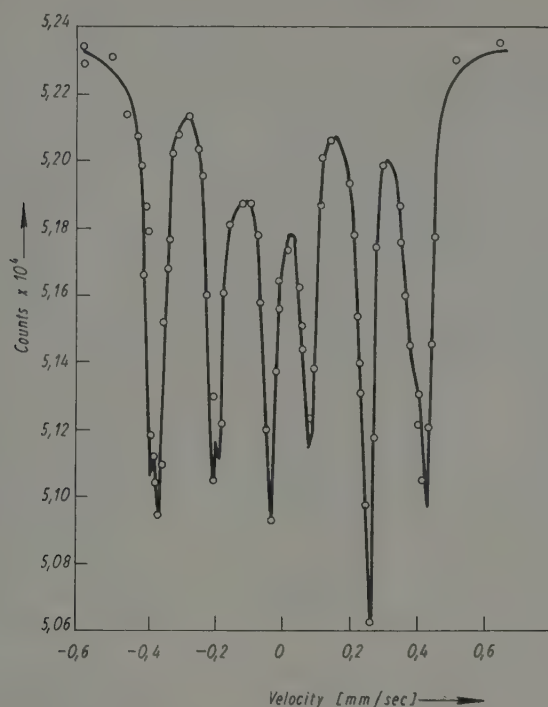


Fig. 1(d) Mössbauer pattern of the sol at liquid N_2 temperature

cooled from room temperature to liquid nitrogen temperature; the spectrum was first observed after one and half hours of cooling and the spectrum was finally observed after five hours. All the Mössbauer hyperfine parameters are calculated w.r.t. the pure Fe-foil spectrum and are tabulated (Table 1). A 6 mCiCo⁵⁷ source (in Rh matrix) was employed for each observation. The spectra are shown in Fig. 1(a), (b), (c) and (d).

Discussions and Conclusions

At room temperature, the Isomer shift (I.S.) in the sol in suspension is much smaller (0.134 mm/sec) than that of dried sample (0.3 mm/sec) while the quadrupole splitting (Q.S.) is large in the former case. The sol at room temperature shows a paramagnetic doublet whose Q.S. is $2e = 0.8$ mm/sec and I.S. $\delta = 0.134$ mm/sec. There occurs also one weak magnetic field with highly broadened lines which can be due to diffusion of the colloidal solute β -FeOOH particles suspended in water medium. On rapidly cooling the sample from room temperature to liquid nitrogen temperature, **two** magnetic fields occur after 1½ hours and 5 hours of cooling respectively. Assuming the presence of Fe³⁺ in two distinct sites of the two quadrupole doublet, the results can be explained. For both the cases the site occupancy ratios are 1.25 and 1.88 respectively, which

assumes that the recoilless fraction for the two sites are equal. The site occupancy ratio in case of the dried sample shows that the anionic environment is symmetrical. For the dried sample observed at liquid nitrogen temperature lattice contraction takes place and for the rapidly cooled sol the environment of Fe^{3+} ions depend on the degree of co-ordination. So it can be concluded from the results obtained that the sol particles are paramagnetic at room temperature. On drying the sol at room temperature showed also the paramagnetic behaviour. On cooling the dried sample to liquid nitrogen temperature superposition [2] of antiferromagnetic with paramagnetic component takes place; while on rapidly cooling of the sol from room temperature to liquid nitrogen temperature the environment of Fe^{3+} ions in the lattice which depends on the degree of co-ordination changes due to the sudden removal of anions from the lattice leading to a significant change in the Mössbauer parameters.

Acknowledgement

Thanks are due to Mr. B. K. DAS of our laboratory for his helps in conducting the experiment; and to Mr. S. DAS of S.I.N.P. for his co-operation in computer programming of all the experimental data.

References

- [1] VOZNYUK, P. O., V. N. DUBININ and O. N. RAZUMOV: Sov. Phys. Solid State **19** (1977) 1884.
- [2] DEŽSI, I., L. KESZTHELYI, D. KULGAWCAUK, B. MOINAR and N. A. EISSA: Phys. Stat. Sol. **22** (1967) 617.

(Als Manuskript gedruckt)

Buchbesprechungen

PLATH, P. J.: **Diskrete Physik molekularer Umlagerungen.** Teubner-Texte zur Physik 19. Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1988, 248 S.

Anliegen des Autors ist es, „eine der möglichen Richtungen aufzuzeigen, die bei einem ... Versuch der Analyse der ‚Sprache der Chemie‘ begangen werden könnte, ... da von einem Bewußtsein über die logische Struktur dieser Sprache selbst unter den Chemikern heute kaum die Rede sein kann.“ (S. 95, 96) Dieses Konzept wird systematisch dargelegt. In der Einführung erfolgt die Herausarbeitung des Zusammenhangs zwischen der Struktur der chemischen Objekte und der Struktur der chemischen Reaktion, wobei der diskrete Charakter der Beschreibung durch das Valenzbindungs-Modell hervorgehoben wird. Dieses Modell, dessen physiko-chemische Grundlagen im zweiten Kapitel behandelt werden, liefert die Grundlage für die Abbildung der chemischen Realität auf Graphen. In den nun folgenden beiden Kapiteln wird die graphentheoretische Analyse des statischen und des dynamischen Problems vorgenommen. Die Erweiterung des Formalismus auf die Beschreibung weiterer diskreter Eigenschaften molekularer Ordnungsstrukturen ist Inhalt des fünften Kapitels.

Dem Autor, anerkannter Verfasser mehrerer Monographien zum Thema der chemisch-mathematischen Strukturanalyse [1, 2], ist es durch klare Gliederung in Kapitel, illustrierende Beispiele und weiterführende Bemerkungen sowie Beifügung eines mathematischen Begriffskatalogs gelungen, sowohl die physiko-chemische als auch die mathematische Seite des Problems auszuleuchten. Dieser Teubner-Text ist theoretischen Chemikern und Physikern, Gruppentheoretikern und Logikern sowie an der Dynamik diskreter Systeme Interessierten sehr zu empfehlen.

Schrifttum

- [1] in „Graph theory and its applications to chemistry (II)“ (D. Bouchev Hrsg.) (Abacus Press: 1988)
[2] in „Chemical applications of topology and graph theory“ (R. B. King Hrsg.) Stud. in phys. theoret. chem. **28** (Elsevier: 1983).

C. Zülicke

PRIGOGINE, I. und I. STENGERS: **Entre le Temps et l'Éternité.** (Zwischen Zeit und Ewigkeit). Paris: Fayard 1988.

Das Buch versteht sich als radikale Wiederaufnahme („une reprise plus radicale“) der Behandlung, des Hauptproblems des 1979 von den gleichen Autoren erschienen Buches „La Nouvelle Alliance, Métamorphose de la science“, des Problems der Zeit. Die Autoren waren 1979 davon ausgegangen, daß die Physik auf allen Ebenen die Zeit wiederentdeckt. Diese radikale konzeptionelle Transformation hat sie auch zu dem Titel ihres neuen Buches „Zwischen Zeit und Ewigkeit“ geführt. Seit ihrem Ursprung war die Physik zerrissen durch den Gegensatz von Zeit und Ewigkeit: den Gegensatz zwischen der irreversiblen Zeit ihrer phänomenologischen Beschreibungen und der Ewigkeit ihrer Gesetze, die dazu dienen sollten, diese phänomenologischen Beschreibungen zu interpretieren. Wie bereits in „La Nouvelle Alliance“ proklamieren die Autoren jedoch nicht die Notwendigkeit einer „anderen“ Physik, sondern eine fundamentale Transformation des Erkenntnisideals, das die Entwicklung dieser Wissenschaft jahrhundertlang orientiert hat.

Die meisten Physiker gehen seit BOLTZMANN von der Voraussetzung aus, daß die Wahrheit der physikalischen Zeit auf dem Niveau der fundamentalen Theorien definiert werden und von diesen Theorien ausgehend der Status der Zeit in unseren phänomenologischen Beschreibungen abgeleitet werden muß. Die Autoren gehen umgekehrt von der Evidenz der Gesamtheit der phänomenologischen physikalischen Beschreibungen aus, die einen Richtungssinn der Zeit bestätigen, und fragen auf dieser Grundlage nach der Legitimität der Konzeption der in den fundamentalen Theorien ausgedrückten

physikalischen Zeit. Insbesondere die ersten beiden Kapitel des Buches „Le temps en question“ (Die in Frage stehende Zeit) und „Des dieux et des hommes“ (Von Göttern und Menschen) sind der Frage gewidmet, durch welche kulturelle Singularität es historisch möglich war, die phänomenologische Evidenz der irreversiblen Zeit theoretisch weitgehend zu negieren. Das dritte und vierte Kapitel „Quel regard sur le monde?“ (Welche Weltsicht soll man wählen?) und „Du simple au complexe“ (Vom Einfachen zum Komplexen) behandeln Probleme der gegenwärtigen Entwicklung der Physik der dissipativen Prozesse. Das fünfte Kapitel „Le message de l'entropie“ (Die Botschaft der Entropie) wirft historisch jene Fragestellung auf, aus der sich das Leitmotiv des Buches ableitet: die irreversible Zeit kann nicht aus einer reversiblen Realität geboren werden. Das sechste Kapitel „Les interrogations de la mécanique quantique“ (Die brennenden Fragen der Quantenmechanik) und das siebente Kapitel „La naissance du temps“ (Die Geburt der Zeit) behandeln Probleme der Quantenmechanik und der Kosmologie, die in ihrer herkömmlichen Form, trotz ihres revolutionären Charakters, vom Standpunkt der Konzeption der Zeit von den Autoren als direkte Nachfolgetheorien der klassischen Physik betrachtet werden. Bis in das abschließende achte, mit dem Buchtitel gleichlautende, Kapitel zieht sich die Diskussion über die Art und Weise, in der unter der Voraussetzung der irreversiblen Zeit in der Vision einer neuen Physik des Werdens für die Ewigkeit Platz bleibt: als Möglichkeit eines ewigen Wiederanfangs, einer unendlichen Folge von Universen. Das vorliegende neue Buch der Autoren des „Dialogs“ ist mehr als ein physikalisches Grundlagenbuch.

Die alle grundlegenden physikalischen Theorien betreffende Problematik der Aufnahme der irreversiblen Zeit wird eingebettet in Überlegungen zur kulturellen Tradition, für die die Fragen von Zeit und Ewigkeit zentral sind.

Andererseits gewinnt der Leser den Eindruck, über brennende Probleme unserer Gegenwart informiert zu werden.

E. Bruckner

„**Heterojunction band discontinuities – Physics and device applications**“. Edited by F. CAPASSO and G. MARGARITONDO, North-Holland, Amsterdam 1987, 652 S., 253 Abb., 33 Tab., 890 Literaturhinweise.

Seit Mitte der 70er Jahre wurden die Anwendungsmöglichkeiten von mikro- und optoelektronischen Halbleiterbauelementen mit Heteroübergängen auf der Basis der Arbeiten von L. ESAKI und der technologischen Fortschritte der Molekularstrahlepitaxie sowie der metallorganischen Gasphasenepitaxie immer deutlicher herausgearbeitet. Während in der Periode der Grundlagenforschung dieses Fachgebietes die von MILNES und FEUCHT 1972 herausgegebene Monographie „Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions“ als Leitfaden diente, wurden die neueren wissenschaftlichen Erkenntnisse in mehreren Übersichtsartikeln aber nicht in geschlossener Form publiziert. Mit dem vorliegenden Buch, an dem 23 international bekannte, jedoch vornehmlich in den USA tätige Spezialisten beteiligt waren, wird der neueste Stand der Physik und der Anwendungen von Heterostrukturen in Halbleiterbauelementen behandelt und damit sowohl für den Studierenden als auch für den Physiker und Entwicklungsingenieur eine spürbare Lücke in der Fachliteratur geschlossen, zumal die Auswahl und Gestaltung der Beiträge das Studium einzelner Kapitel ohne das Lesen des ganzen Werkes gestatten.

Neben einem kurzen Vorwort, einem Autoren- sowie Schlagwortverzeichnis enthält das Buch 14 Kapitel, von denen 9 den Messungen und der Theorie von Banddiskontinuitäten und physikalischen Problemen des Bandlückeningenieur von Heteroübergangsbauelementen gewidmet sind.

Als einführende Themen in dieses hochinteressante und technologisch wichtige Gebiet kann man die Arbeiten von TERSOFF zur Theorie der Heteroübergänge, von MARGARITONDO und PERFETTI zum Problem der Banddiskontinuitäten von Heteroübergängen und von KATNANI zu den Trends in Heteroübergängen betrachten.

Optische Meßmethoden werden bevorzugt für die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Heteroübergängen und Mikrostrukturen eingesetzt. Diesem Umstand tragen die Beiträge von GRANT et al. (Photoemissionsspektroskopie), von DUGGAN (Messung der Banddiskontinuitäten unter Ver-

wendung optischer Techniken) und von WOLFORD et al. (Direkte optische Bestimmung der GaAs/AlGaAs-Valenzbandoffsets) Rechnung, wobei bevorzugt auf experimentelle Ergebnisse an $A_{III}B_V$ -Strukturen zurückgegriffen wird.

Im 7. Kapitel stellen FAURIE und GULDNER experimentelle Ergebnisse zu Banddiskontinuitäten in HgTe-CdTe-Supergittern unter Verwendung von magneto-optischen Messungen sowie Infrarottransmissions-, Photolumineszenz- und Ramanuntersuchungen vor.

In den beiden letzten Abschnitten des 1. Teils werden die Potenzen der Kapazitätsspektroskopie und der Kennlinienmessungen diskutiert. Hierbei geht FORREST auf differentielle Kapazitätsbestimmungen unter teilweiser Berücksichtigung tiefer Zentren und Interfacezuständen ein und erläutert ausführlich die Probleme und Genauigkeit der Kroemerschen Methodik. Es schließt sich dann der Aufsatz von LANG zur Messung der Bandoffsets mittels DLTS und Admittanzspektroskopie unter Verwendung eigener Ergebnisse an InP/GaInAs-Mikrostrukturen an.

Der 2. Teil des Bandes wird mit einer Arbeit von CAPASSO zum Bandlücken- und Interfaceengineering anhand konkreter Bauelementstrukturen, z. B. von Hochgeschwindigkeitstransistoren, Photodioden und Festkörperphotomultipliern eingeleitet. Moderne Aspekte der Transporttheorie in Heterostrukturen legen HESS und IAFRATE mit ihrem Beitrag vor. Der sich anschließende Bericht von LURYI behandelt die Injektion heißer Elektronen und das resonante Tunneln in Heteroübergängen. Von DUTTA werden die neuesten Resultate zur Physik von Einfach- und Mehrfachquantenwellasern dargestellt und anhand von experimentellen Daten an Bauelementstrukturen aus AlGaAs bzw. InGaAsP belegt. Die letzte Arbeit geht auf die Physik und die Anwendungen von in Halbleiterquantenwells beschränkten Excitonen ein.

Das vorliegende Buch weist bis auf wenige Druckfehler eine gute Form auf, präsentiert in inhaltsreichen und interessant geschriebenen Beiträgen den Stand der Technik bis nahezu 1988 und kann einem breiten Leserkreis empfohlen werden, da sein Studium das Lesen und Zusammentragen der umfangreichen Spezialliteratur zum Teil erspart bzw. erleichtert.

H. Klose

Spectroscopy and the Dynamics of Molecular Biological Systems. Hrsg.: P. M. BAYLEY, R. E. DALE. London: Academic Press Inc. 1985, 406 S., 142 Abb.

Im vorliegenden Buch werden eine Reihe moderner spektroskopischer Methoden zur Untersuchung dynamischer Eigenschaften isolierter, biologisch relevanter Moleküle sowie biologischer Strukturen (Membransysteme) an Hand von repräsentativen Beispielen vorgestellt.

Diese Darstellung kann als gelungen gelten, gibt sie doch dem Nichtphysiker einen relativ leichten Einstieg in das Verständnis und die Möglichkeiten moderner Meßmethoden, z. B. die zeitaufgelöste Laserspektroskopie, Polarisationsmeßtechniken, die Laser-Temperatur-Sprung-Methode sowie verschiedene Licht- und γ -Strahlen-Streu-Untersuchungen. Die gewählten Beispiele – Proteine und Membransysteme – können als repräsentativ gewertet werden. Die angesprochenen Probleme spiegeln z. Z. im Mittelpunkt biophysikalischer, biochemischer, medizinischer und immunologischer Forschung stehenden Fragestellungen wider.

Hervorzuheben ist die gelungene Synthese aus Darstellung von Meßtechniken, Vermittlung theoretischer Grundlagen dieser Methoden sowie differenzierter Wertung ihrer Einsatz- und Aussagemöglichkeiten. Das Buch ist auf Grund seiner komplexen Darstellungsweise nicht nur Naturwissenschaftlern in biologisch und medizinisch orientierten Forschungsgebieten sondern auch Chemikern und Physikern zu empfehlen.

B. Röder

Sachregister

Band 269 (1988)

- A-Typ-Zeolithe, Sorptionskinetik von Ethan 1095
- acetophenone, mixtures with n-alkanes 1025
- Acetylacetones, thermodynamische Untersuchungen an Isomerisationsreaktion des 1037
- Acetylene, Schwingungen und thermodynamische Funktionen 187
- acidity of silanol groups on silica sol surfaces, theoretical investigations 441
- of zeolites and related catalysts, highly resolved proton magnetic resonance 1073
- activity coefficients, thermodynamic and topological investigations of binary mixtures of non-electrolytes 817
- of LaMeO₃ oxides, catalytic oxidation of CO and 1-Butene 743
- Adsorberdurchbruchskurven, pH-abhängige, Modellierung 449
- adsorption of OH-ions, on gold in alkali medium 65
- Adsorptionsuntersuchung, wechselstrompolarographische, von n-Octansäure 1011
- Al₂O₃, decomposition in an oxygen plasma, computer simulation 1162
- aldehydes, oxidation of, by bromamine-T 1041
- alkali halides in water-acetamid mixtures, viscosity 628
- medium, OH-ions adsorption on gold in 65
- Alkalifluoride und gasförmiges CCl₄, Kinetik des heterogenen Halogenaustausches 1131
- Alkalisilikatgläser, quantentheoretische Aspekte beim Ionentransport in Gläsern 481
- Alkohole der allgemeinen Form C_nH_{2n+1}OH, Struktureinfluß auf die wäßrige Löslichkeit 1121
- alternate current, spatial distribution of the oxidized and reduced forms of a system excited by 971
- Aluminium(III), Reaktion mit Ferron (7-Iod-chinolin-8-ol-5-sulfonsäure) in wäßriger Lösung 97
- amino acids, Ru(III) catalyzed oxidation of, kinetic study 1253
- ammine-Ni(II) complex ions, heterogeneous decomposition of hydrogen peroxide with transition metal-ammine complexes 126
- ammonia, interaction of methyl aziridine with 13
- aniline and anilinium ion derivativs, effects of substituents on UV spectra, Hammett correlations 26
- anilinium ion derivativs, effects of substituents on UV spectra, Hammett correlations 26
- anisotropy, diffusion, in polycrystalline samples, application of NMR spectroscopy 1101
- Anodes, chlorine evolving RuO₂-TiO₂ 57
- anodic oxidation of tantalum and zirconium, kinetic study 201
- anodische Oxidation zur Schichtabtragung von GaAs für tiefenabhängige Elektreflexions-Messungen 985
- Ar-CO₂-Mixtures, thermal transpiration in 191
- azomethines, heterocyclic, optical study of the molecular geometry 92
- benzalacetophenone, kinetics of electrode reaction of 169
- benzaldehyde and acetophenone, mixtures with n-alkanes, excess volumes 1025
- Beschreibung von Löslichkeitsgleichgewichten mit Hilfe der Wilson-Gleichung 137
- bi- and ter-molecular complexes, spectrophotometric studies of electron-donor-acceptor equilibria 147
- binäre Polymermischungen, zum spinodalen Phasenzerrfall in 721
- binary liquid mixtures of benzaldehyde and acetophenone with n-alkanes, excess volumes 1025
- liquid mixtures, theoretical investigation of molecular interaction 779
- mixtures of non-electrolytes, thermodynamic and topological investigations 817
- systems with a solubility gap, calorimetric study 689
- biological systems, interaction of mobile protons and polarizable electrons at the water-membrane interface 181
- bond cleavage, heterocyclic quaternary nitrogen bases 1048
- Born's Function of relative permittivity and refractive index of medium, application for the evaluation of medium effect on electronic absorption spectra 1147
- bromamine-T, oxidation of some aldehydes by, kinetic study 1041
- Brönstedt and Lewis acidity characterized by probe molecules 1030

bubble points and dew points of multicomponent systems 513

– – for complex multicomponent systems 785

– – in complex hydrocarbon mixtures 603

bubbles in one-component closed isochoric systems 633

1-Butene and CO, catalytic oxidation 743

CCl_4 , zur Kinetik des heterogenen Halogenaustausches zwischen Alkalifluoriden und gasförmigem 1131

CO and 1-Butene, catalytic oxidation 743

calcium(II), interaction of metal ion indicator eriochrome blue black B and, on a 3A zeolite 1247

calorimetric study of binary systems with a solubility gap 689

carcinogens, quantum mechanical calculations 13

catalysed oxidation of mandelic acid by N-bromoacetamide 803

catalysis, enzyme, soliton dynamics and energy trapping 1

catalysts, acidity of zeolites, highly resolved proton magnetic resonance 1073

catalytic oxidation of CO and 1-Butene, LaMeO_3 oxides 743

catecholamine, oxidation of 161

Ce(IV), kinetics of oxidation of glycine by 813

–, oxidation kinetics of Cr(III) by 993

chaotic oscillations in a simple electrochemical system 596

charge transfer complexes of isoindolines with tetracyanoethylene 832

chemical reactions in gas and liquid phase, statistical theories 403

chemische Gleichgewichte, simultane 538

– Reaktionen im chromatographischen System, Entropieproduktion während des Trennprozesses 501

– –, stochastische Effekte 275

Chemisorption von Sauerstoff an der Ni(100)-Oberfläche 1169

chlorine evolving RuO_2 – TiO_2 Anodes, a new discharge mechanism 57

chloro-nitrosyl-Molybdän-Komplexe als Epoxidationskatalysatoren 794

chromatographische Systeme, chemische Reaktionen, Entropieproduktion während des Trennprozesses

501

complexes, bi- and ter-molecular, spectrophotometric studies of electron-donor-acceptor equilibria 147

computer simulation of decomposition of Al_2O_3 in an oxygen plasma 1162

conductivity, electrical, decomposing liquid lithium-ammonia solutions 738

continuous thermodynamics of the liquid-liquid equilibrium for systems containing petroleum fractions

908

continuum model, electrostatic, properties of mixtures 616

correlation and prediction of VLE ternary data by the NRTL equation 731

– between OH valence vibration and ^1H n.m.r. chemical shifts of zeolites 178

Cp_0 by low-lying electronic excited state 76

Cr(III), oxidation by Ce(IV) 993

cross-section, effective collision, for polyatomic gases 865

crystal growth studies 941

Cu(II) ions and europium(III) ethylene glycol-bis(2 amino ethyl ether)tetraacetate complexes, exchange

reaction between 1017

DSC-study of solid-solid-phase transitions in HgI_2 , high pressure 585

Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte der Mischungen von Triethylamin mit Tetrahydrofuran und 1,4-

Dioxan 879

– – – ternärer Nichtelektrolytsysteme und deren korrespondierenden binären Randsysteme, simultane

Beschreibung 1059

Dampfdruckgleichung von A. A. FROST und D. R. KALKWARF 888

decomposition of Al_2O_3 in an oxygen plasma, computer simulation of 1162

density of molecular fluid in contact with a wall, site superposition approximation 1053

dew and bubble points for complex multicomponent systems 785

– points of multicomponent systems 513

Dichte reiner und gemischter Flüssigkeiten 713

diffraction methods, interaction of metal ion indicator eriochrome blue black B and calcium(II) on

a 3A zeolite 1247

- , electron, molecular structure from 331
- diffusion anisotropy in polycrystalline samples, application of NMR spectroscopy 1101
- Diffusion, interkristalline, Ethan in NaA-Zeolithen 1095
- digital simulation, spatial distribution of the oxidized and reduced forms of a system excited by alternate current 971
- dilute solutions, recent study on ordering of ionic solutes in 345
- 1,4-Dioxan, Mischungen von Triethylamin mit, Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte 879
- Dimethyldiethoxysilan, IR-spektroskopische Untersuchungen der Oberflächenreaktion von SiO₂ mit 1228
- Dimethylsulfoxidsysteme, Vorausberechnung von Phasengleichgewichten und Mischungsenthalpien mit dem modifizierten UNIFAC-Modell 671
- discharge mechanism at highly active chlorine evolving RuO₂—TiO₃ Anodes 57
- dynamics of metallo-proteins 387
- , soliton, in enzyme catalysis 1
-
- EBCA and MBCA, certain physical properties in 839
- , magnetic susceptibility and order parameter of 173
- effective collision cross-section for polyatomic gases 865
- Einimpuls-APT-¹³C-NMR-Spektren, Grundlinienkorrektur 652
- Einphotonenprozesse, Laserphotolyse von Styren bei 248 nm in der Gasphase 1218
- Einzel- und Gemischadsorption, Modellierung pH-abhängiger Adsorberdurchbruchskurven der 449
- elastic media, kinetic description of Ostwald ripening in 753
- electrical conductivity of decomposing liquid lithium-ammonia solutions 738
- electrochemical system, analysis of chaotic oscillations in a 596
- electrode reaction, kinetics of 169
- electron diffraction, molecular structure from 331
- donor-acceptor equilibria, spectrophotometric studies of 145
- electronic absorption spectra, application of the Born's Function of relative permittivity and refractive index of medium for the evaluation of medium effect on 1147
- excited state, enhancement of Cp₀ by low-lying 76
- electrons and protons, interaction at the water-membrane interface 181
- electrostatic continuum model, properties of mixtures 616
- Elektrochemie, Wilhelm Ostwald und die Perspektiven der 356
- elektrochemische Methoden in der Koordinations- und Elementorganochemie 373
- Reduktion und Reaktivitäten von Stilbenen und Styrylpyridinen, Korrelation mit quantenchemischen Daten 81
- Elektroreflexions-Messungen, anodische Oxidation zur Schichtabtragung von GaAs für tiefenabhängige 985
- elementary chemical reactions in gas and liquid phase, statistical theories 403
- Elementorganochemie, elektrochemische Methoden in der 373
- energetics and dynamics of metallo-proteins 387
- energy conversion, solar, use of thioninenitrioltriacetic acid system in photogalvanic cell 850
- trapping in enzyme catalysis 1
- Entropieproduktion während des Trennprozesses, chemische Reaktionen im chromatographischen System 501
- enzymatically generated free radicals, oxidation of catecholamines by 161
- enzyme catalysis, soliton dynamics and energy trapping 1
- Epoxidationskatalysatoren, chloro-nitrosyl-Molybdän-Komplexe als 794
- eriochrome blue black B and calcium(II) on a 3A zeolite, interaction 1247
- Ethan, Sorptionskinetik in A-Typ-Zeolithen 1095
- ethylene glycol-bis(2 amino ethyl ether)tetraacetate complexes, europium(III), and ions, exchange reaction between 1017
- europium(III) ethylene glycol-bis(2 amino ethyl ether)tetraacetate complexes and Cu(II) ions, exchange reaction between 1017
- excess molar enthalpies of N-methyl-ε-caprolactam (NMC) + hydrocarbon systems 1194
- volumes of binary liquid mixtures of benzaldehyde and acetophenone with n-alkanes 1025

- exchange reaction between Cu(II) ions and europium(III) ethylene glycol-bis(2 amino ethyl ether)-tetraacetate complexes 1017
- excited state, electronic, enhancement of Cp_0 by low-lying 76
- Extraktivedstillation, Einfluß der Modelle und Parameter auf die Berechnungsergebnisse bei der 529
- Exzeßenthalpie ternärer Nichteletkrolytsysteme unter Verwendung eines Modells mit Fehlern in den Variablen 576
- Fe(III) complexes with salicylaldehyde semicarbazone, voltammetric study 768
- Ferron (7-Iod-chinolin-8-ol-5-sulfonsäure), Aluminium(III) in wäßriger Lösung 97
- flüssige Mischungen, Mehrphasengleichgewichte 547
- Flüssigkeiten, Dichte reiner und gemischter, Ermittlung und theoretische Interpretation 713
- fluid, molecular, local density 1053
- Fotolackentwicklung, Charakterisierung der 1260
- fraktale Dimension als Katalysatorkenngröße 1000
- — —, Oberflächen und Porenvolumina 1233
- free radicals, enzymatically generated, oxidation of catecholamines 161
- Funktionen, thermodynamische, höherer Acetylene 187
- Furan, isotrope Ramanstreuung von A1-Moden des flüssigen 496
- furfural + n-heptane, calorimetric study of binary systems 689
- Furfural/Ethylacetat/Wasser, Phasengleichgewichtsverhalten des ternären Systems 572
- GaAs, anodische Oxidation zur Schichtabtragung von 985
- gas and liquid, elementary chemical reactions in gas, statistical theories 403
- Gase, reale, Kerr-Virialkoeffizienten 925
- gases, polyatomic, effective collision cross-section for 865
- Gemischadsorption, Modellierung pH-abhängiger Adsorberdurchbruchskurven 449
- geometry, molecular, of some heterocyclic azomethines 92
- Gleichgewichte, Berechnung von simultanen chemischen 538
- glycine, kinetics of oxidation of 813
- gold, OH-ions adsorption on 65
- Grenzaktivitätskoeffizienten von Substanzen geringer Flüchtigkeit, Mitführungsmethode 555
- Grundlinienkorrektur von Einimpuls-APT-13C-NMR-Spektren 652
- H-Atome und Methylradikale bei 1000 K 561
- ^1H n.m.r. chemical shifts of zeolites, correlation between OH valence vibration and 178
- Hammett correlations, effects of substituents on UV spectra of aniline and anilinium ion derivatives 26
- He—He interatomic potential and related properties 917
- heterocyclic azomethines, optical study of the molecular geometry 92
- quaternary nitrogen bases, structural effect on carbon-nitrogen bond cleavage 1048
- heterogeneous decomposition of hydrogen peroxide with transition metal-ammine complexes 126
- HgI_2 , high pressure DSC-study of solid-solid-phase transitions in 585
- high pressure DSC-study of solid-solid-phase transitions in HgI_2 585
- hydrocarbon + N-methyl- ϵ -caprolactam (NMC), excess molar enthalpies 1194
- mixtures, prediction of bubble points in 603
- hydrogen peroxide, heterogeneous decomposition with transition metal-ammine complexes 126
- hyperconjugation, O—H, in p-substituted phenols 8
- initial density dependence of the viscosity of n-hexane vapour 897
- interaction of metal ion indicator eriochrome blue black B and calcium(II) on a 3A zeolite 1247
- interatomic potential, He—He 917
- interkristalline Diffusion von Ethan in NaA-Zeolithen 1095
- Ionenaustauschreaktionen, kinetische Mechanismen, Sorption von Nickelionen an Polyacrylsäure-Kationenaustauschern 696
- Ionenkristalle, Modellrechnungen zur Überstrukturbildung an Oberflächen von 113
- Ionentransport in Gläsern, quantentheoretische Aspekte 481
- IR spectroscopic methods, interaction of metal ion indicator eriochrome blue black B and calcium(II) on a 3A zeolite 1247

--spektroskopische Untersuchungen der Oberflächenreaktion von SiO_2 mit Dimethyldiethoxysilan 1228
 ionic solutes in dilute solutions, recent study on 345
 isochoric systems, formation and growth of bubbles in 633
 isoindolines, charge transfer complexes with tetracyanoethylene 832
 Isomerisationsreaktion des Acetylacetones, thermodynamische Untersuchungen an 1037
 isotrope Ramanstreuung von A_1 -Moden des flüssigen Furans 496

Kalorimetrie bei hohen Drücken 373

Katalysatorkenngröße, fraktale Dimension 1000

-, fraktale Dimension, Oberflächen und Porenvolumina 1233

kernmagnetische Resonanzuntersuchungen an Zeolithen 320

Kerreffekt in realen Gasen, Kerr-Virialkoeffizienten 925

kinetic description of Ostwald ripening in elastic media 753

- evidence for O—H hyperconjugation 8

- study of anodic oxidation of tantalum and zirconium 201

kinetics and mechanism of uncatalysed and Ruthenium(III) catalysed oxidation of mandelic acid by N-bromoacetamide 803

- of electrode reaction of benzalacetophenone, effect of concentration 169

-- oxidation of glycine by Ce(IV) 813

-, oxidation of Cr(III) by Ce(IV) 993

Kinetik des heterogenen Halogenaustausches zwischen Alkalifluoriden und gasförmigem CCl_4 1131

kinetische Mechanismen von Ionenaustauschreaktionen, Sorption von Nickelionen an Polyacrylsäure-Kationenaustauschern 696

Koordinations- und Elementorganochemie, elektrochemische Methoden 373

Korrelation elektrochemischer Reduktion und Reaktivitäten von Stilbenen und Styrylpyridinen mit quantenchemischen Daten 81

Kreisprozesse, zur Interpretation thermodynamischer Zustandsgrößen mit der Methode der 433

kritische Mischungspunkte und Stabilitätsbedingungen 413

Löslichkeit, wäßrige, von Alkoholen der allgemeinen Form $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, 1121

Löslichkeitsdiagramm im quaternären System Li_2SO_4 — Na_2SO_4 — CoSO_4 — H_2O , Berechnung des 50

Löslichkeitsgleichgewichte, Beschreibung mit Hilfe der Wilson-Gleichung 137

LaMeO_3 oxides, activity, catalytic oxidation of CO and 1-Butene 743

lanthanone chelates of o-(N- α ,thiophenylideneimino) benzene sulphonic acid, synthesis and characterisation 107

laser depolarized rayleigh scattering of potential ligand probes 1223

Laserphotolyse von Styren bei 248 nm in der Gasphase 1218

Lewis acidity characterized by probe molecules 1030

Li_2SO_4 — Na_2SO_4 — CoSO_4 — H_2O , Berechnung des Löslichkeitsdiagramms im quaternären System 50

Liouville equation in physical chemistry 284

liquid mixtures, binary, theoretical investigation of molecular interaction 779

- phase, elementary chemical reactions in, statistical theories 403

--liquid equilibrium for systems containing petroleum fractions, continuous thermodynamics 908

lithium-ammonia solutions, electrical conductivity 738

local density of molecular fluid in contact with a wall, site superposition approximation 1053

MBCA and EBCA, certain physical properties in 839

magnetic susceptibility and order parameter of EBCA 173

mandelic acid, catalysed oxidation of 803

mechanism of uncatalysed and Ruthenium(III) catalysed oxidation of mandelic acid by N-bromoacetamide 803

Mehrphasengleichgewichte in flüssigen Mischungen 547

membranes, simulation of nonstationary diffusion through 1137

metallo-proteins, the energetics and dynamics of 387

methanol + n-heptane, calorimetric study of binary systems 689

Methanol-Benzene, zweite Virialkoeffizienten im System 705

2-Methylazo-propen, Thermolyse von, Mechanismus der radikalischen Spaltung 1153

- methyl aziridine, interaction with ammonia 13
- iodide, quaternization rates with 647
- methylation of 2,4,6-triphenyl-pyridine, solvent effects 1240
- Methylradikale und H-Atome bei 1000 K, Selektivitätsverhalten 561
- micellare Systeme, thermochemische Untersuchungen 934
- mirror symmetry, breaking in nature and the origin of life 216
- Mischungen von Triethylamin mit Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan, Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte 879
- , flüssige, Mehrphasengleichgewichte in 547
- Mischungsenthalpien und Phasengleichgewichte, Vorausberechnung mit dem modifizierten UNIFAC-Modell 671
- Mischungspunkte, kritische, Stabilitätsbedingungen und 413
- Mitführungsmethode zur Messung der Grenzaktivitätskoeffizienten von Substanzen geringer Flüchtigkeit 555
- mixtures in electrostatic continuum model, properties 616
- of benzaldehyde and acetophenone with n-alkanes, excess volumes 1025
- , binary liquid, theoretical investigation of molecular interaction 779
- , –, thermodynamic and topological investigations 817
- , hydrocarbon, prediction of bubble points in 603
- , polar, application of perturbation theory to VLE calculations for 472
- , water-acetamid, viscosity of some alkali halides in 628
- Mn(II) ions, kinetics of oxidation of glycine by Ce(IV) in the presence of 813
- Modelle, Berechnungsergebnisse bei der Extractivdestillation 529
- Modellrechnungen zur Überstrukturbildung an Oberflächen von Ionenkristallen 113
- molar excess enthalpies, thermodynamic and topological investigations of binary mixtures of non-electrolytes 817
- excess gibbs free energy of mixing, thermodynamic and topological investigations of binary mixtures of non-electrolytes 817
- molecular fluid in contact with a wall, local density of 1053
- geometry of some heterocyclic azomethines, optical study 92
- interaction for binary liquid mixtures, theoretical investigation 779
- structure from electron diffraction 331
- Molecular-Orbital-Berechnungen an Pt, PtH und PtH₂ 1201
- multicomponent systems, bubble points and dew points of 513
- systems, dew and bubble points, from pressure-volume measurements 785
- N,N-Formamid- und Dimethylsulfoxidsysteme, Vorausberechnung von Phasengleichgewichten und Mischungsenthalpien mit dem modifizierten UNIFAC-Modell 671
- n-Octansäure, wechselstrompolarographische Adsorptionsuntersuchung von 1011
- n-alkanes, excess volumes of binary liquid mixtures of benzaldehyde and acetophenone with 1025
- N-bromoacetamide, catalysed oxidation of mandelic acid by 803
- N-bromosuccinimide, Ru(III) catalyzed oxidation of amino acids by 1253
- n-heptane + γ -butyrolactone, calorimetric study of binary systems 689
- + furfural, calorimetric study of binary systems 689
- + methanol, calorimetric study of binary systems 689
- n-hexane vapour, temperature dependence and initial density dependence of the viscosity of 897
- N-methyl- ϵ -caprolactam (NMC) + hydrocarbon systems, excess molar enthalpies 1194
- n.m.r., ¹H, chemical shifts of zeolites 178
- NMR spectroscopy, diffusion anisotropy in polycrystalline samples 1101
- study of 129 Xe adsorbed on zeolites 657
- NMR-Untersuchung von trans-4-(ω -Cyanalkyl)cyclohexanolderivaten in Lösung 977
- NRTL equation, correlation and prediction of VLE ternary data by the 731
- nematische Texturvarianten 33
- Tropfenstrukturen, systematische Ableitung 196
- network thermodynamics methods, simulation of nonstationary diffusion through homogeneous membranes using 1137
- Ni(100)-Oberfläche, Trajektorien-Studie der Chemisorption von Sauerstoff an der 1169

- Nichtelektrolytsysteme, ternäre, Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts 1059
 –, ternäre, Exzeßenthalpie 576
 Nickelionen, Sorption an Polyacrylsäure-Kationenaustauschern 696
 nitrogen bases, heterocyclic quaternary, structural effect on carbon-nitrogen bond cleavage 1048
 nonstationary diffusion through homogeneous membranes, simulation using network thermodynamics methods 1137
 Normalkoordinatenanalyse zur Erklärung des Schwingungsverhaltens des Zeolithes ZSM-5 809
 nucleophilic reaction velocity, effect of substituent functional groups 647
 – reaction, solvent effects, methylation of 2,4,6-triphenyl-pyridine 1140
 o-(N- α ,thiophenylideneimino) benzene sulphonic acid, synthesis and characterisation of the lanthanone chelates of 107
 O—H hyperconjugation in p-substituted phenols, kinetic evidence 8
 OH valence vibration an ^1H n.m.r. chemical shifts of zeolites, correlation between 178
 –ions adsorption on gold in alkali medium 65
 Oberflächen und Porenvolumina, fraktale Dimension als Katalysator Kenngröße 1233
 – von Ionenkristallen, Modellrechnungen zur Überstrukturbildung an 113
 –, Dynamik der Wechselwirkung von Molekülen mit 306
 Oberflächenreaktion von SiO_2 mit Dimethyldiethoxysilan, IR-spektroskopische Untersuchungen 1024
 optical study of the molecular geometry of some heterocyclic azomethines 92
 Ostwald ripening in elastic media, kinetic description 753
 oszillations, chaotic, electrochemical system 596
 Oxidation, anodische, zur Schichtabtragung von GasA für potenzabhängige Elektroreflexions-Messungen, 985
 oxidation, anodic, of tantalum and zirconium 201
 –, catalysed, of mandelic acid by N-bromoacetamide 803
 – kinetics of Cr(III) by Ce(IV) 993
 – of catecholamines by enzymatically generated free radicals 161
 – – glycine by Ce(IV) 813
 – – some aldehydes by bromamine-T 1041
 –, Ru(III) catalysed, of amino acids by N-bromosuccinimide 1253
 oxygen plasma, decomposition of Al_2O_3 in an 1162
 p-substituted phenols, kinetic evidence for O—H hyperconjugation in 8
 pH-abhängige Adsorberdurchbruchskurven der Einzel- und Gemischadsorption, Modellierung 449
 perturbation theory, application to VLE calculations for polar mixtures 472
 petroleum fractions, continuous thermodynamics of the liquid-liquid equilibrium 408
 Phasengleichgewichte und Mischungsenthalpien, Vorausberechnung mit dem modifizierten UNIFAC-Modell 671
 Phasengleichgewichtsverhalten des ternären Systems Furfural-Ethylacetat-Wasser 572
 Phasenzerrfall in binären Polymermischungen 721
 phenols, p-substituted, kinetic evidence for O—H hyperconjugation in 8
 photogalvanic cell, use of thionine-nitritotriacetic acid system in 850
 plasma, oxygen, decomposition of Al_2O_3 in an 1162
 polar mixtures, application of perturbation theory to VLE calculations for 472
 Polyacrylsäure-Kationenaustauschern, Sorption von Nickelionen an 696
 polyatomic gases, effective collision cross-section for 865
 polycrystalline samples, diffusion anisotropy in, application of NMR spectroscopy 1060
 Polymermischungen, binäre, zum spinodalen Phasenzerrfall 721
 polymers, linear inhomogeneous 1213
 Porenvolumina und Oberflächen, fraktale Dimension als Katalysator Kenngröße 1233
 potential, interatomic, He—He 917
 prediction of VLE ternary data by the NRTL equation 731
 proton magnetic resonance studies on the acidity of zeolites and related catalysts 8078
 protons and polarizable electrons, interaction at the water-membrane interface 160
 Pt, ab initio Molecular-Orbital-Berechnungen 1201

PtH, ab initio Molecular-Orbital-Berechnungen 1201

PtH₂, ab initio Molecular-Orbital-Berechnungen 1201

pyridines, quaternization rates with methyl iodide for poly-substituted 647

quantenchemische Daten, zur Korrelation elektrochemischer Reduktion und Reaktivitäten von Stilbenen und Styrylpyridinen mit 81

quantum mechanical calculations of carcinogens 13

– statistics, Liouville equation in physical chemistry 284

quaternäres System Li₂SO₄—Na₂SO₄—CoSO₄—H₂O, Berechnung des 50

quaternary nitrogen bases, heterocyclic quaternary, structural effect on carbon-nitrogen bond cleavage 1048

quaternization rates with methyl iodide for poly-substituted pyridines 647

Quecksilber, Sammleradsorption am, wechselstrompolarographische Adsorptionsuntersuchung 1011

quenched randomness in linear inhomogeneous polymers 1213

radicals, enzymatically generated, oxidation of catecholamines 161

radikalische Spaltung, Thermolyse von 2-Methylazo-propen 1153

Ramanstreuung, isotrope, A₁-Moden des flüssigen Furans 496

Randsysteme, binäre, Phasengleichgewichtsverhalten des ternären Systems Furfural/Ethylacetat/Wasser 572

rate of nucleophilic reaction, solvent effects 1240

rayleigh scattering of potential ligand probes, laser depolarized 1223

reaction velocity, nucleophilic, effect of substituent functional groups 647

Reaktivitäten von Stilbenen und Styrylpyridinen, Korrelation mit quantenchemischen Daten 81

Reaktoren, statische, gaskinetische Untersuchungen 521

reale Gase, Kerr-Virialkoeffizienten 925

Reduktion, elektrochemische, Stilbene und Styrylpyridine, Korrelation mit quantenchemischen Daten 81

–, temperaturprogrammierte, Reformingkatalysatoren 463

Reformingkatalysatoren, temperaturprogrammierte Reduktion 463

refractive index of medium, Born's Function of 1147

relative permittivity and refractive index of medium, Born's Function of 1147

ripening in elastic media, kinetic description 753

Ru(III) catalyzed oxidation of amino acids by N-bromosuccinimide 1253

RuO₂—TiO₂ Anodes, highly active chlorine evolving 57

Ruthenium(III) catalysed oxidation of mandelic acid by N-bromoacetamide 803

salicylaldehyde semicarbazone, voltammetric study of Fe(III) complexes with 768

Samarium(III)-Fluoreszenz in wäßriger Lösung 154

Sammleradsorption am Quecksilber, wechselstrompolarographische Adsorptionsuntersuchung 1011

Sauerstoff, Chemisorption an der Ni(100)-Oberfläche 1169

Schichtabtragung von GaAs, anodische Oxidation 985

Schwingungen und thermodynamische Funktionen langkettiger höherer Acetylene 187

Schwingungsverhalten des Zeolithes ZSM-5, Normalkoordinatenanalyse 809

Selektivitätsverhalten von H-Atomen und Methylradikalen bei 1000 K 561

SiO₂, Oberflächenreaktion, IR-spektroskopische Untersuchungen der Oberflächenreaktion von SiO₂ mit Dimethyldiethoxysilan 1228

silanol groups on silica sol surfaces, theoretical investigations on the acidity of 441

silica sol surfaces, theoretical investigations on the acidity of silanol groups on 441

simulation of decomposition of Al₂O₃ in an oxygen plasma 1162

– of nonstationary diffusion through homogeneous membranes using network thermodynamics methods 1137

simultane chemische Gleichgewichte 538

site superposition approximation for local density of molecular fluid in contact with a wall 1053

solar energy conversion, use of thionine-nitrolotriacetic acid system in photogalvanic cell 850

solid-solid-phase transitions in HgI₂, high pressure DSC-study 585

solition dynamics in enzyme catalysis 1

solubility gap, calorimetric study of binary systems 689

- solutes, ionic, in dilute solutions 345
solutions, dilute, recent study on ordering of ionic solutes in 345
solvant effects on rate of nucleophilic reaction 1240
Sorption von Nickelionen an Polyacrylsäure-Kationenaustauschern 696
Sorptionsskinetik von Ethan in A-Typ-Zeolithen, interkristalline Diffusion von Ethan 1095
spatial distribution of the oxidized and reduced forms of a system excited by alternate current, digital simulation 971
spectrophotometric studies of electron-donor-acceptor equilibria, bi- and ter-molecular complexes 147
spinodaler Phasenzerrfall in binären Polymermischungen 721
spontaneous mirror symmetry breaking in nature and the origin of life 216
Stabilitätsbedingungen und kritische Mischungspunkte 413
state-specific measurements and statistical theories, elementary chemical reactions in gas and liquid phase 403
statistische Reaktionen unter diskontinuierlichen Bedingungen, gaskinetische Untersuchungen 521
statistical theories, elementary chemical reactions in gas and liquid phase 403
Stilbene und Styrylpyridine, Reaktivitäten mit quantenchemischen Daten 81
stochastische Effekte bei chemischen Reaktionen 275
structure, molecular, from electron diffraction 331
Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, quantitative, Struktureinfluß auf die wäßrige Löslichkeit von Alkoholen der allgemeinen Form $C_nH_{2n+1}OH$ 1121
Styren, Laserphotolyse von 1218
Styrylpyridine, Reaktivitäten mit quantenchemischen Daten 81
surfaces, silica sol, theoretical investigations on the acidity of silanol groups on 441
susceptibility, magnetic, of EBCA 173
- tantalum and zirconium, kinetic study of anodic oxidation of 201
temperature dependence and initial density dependence of the viscosity of n-hexane vapour 897
temperaturprogrammierte Reduktion, Reformingkatalysatoren 463
ter-molecular complexes, spectrophotometric studies of electron-donor-acceptor equilibria 147
ternäre Nichteletrolytsysteme, Exzeßenthalpie 576
– –, simultanen Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts 1059
– System Furfural/Ethylacetat/Wasser, Phasengleichgewichtsverhalten 572
tetracyanoethylene, charge transfer complexes of isoindolines with 832
Tetrahydrofuran, Mischungen von Triethylamin mit, Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte 879
Texturvarianten nematische 33
thermal transpiration in Ar–CO₂-Mixtures 191
thermochemische Untersuchungen in gemischten micellaren Systemen 934
thermodynamic and topological investigations of binary mixtures of non-electrolytes 817
– assessment on the reaction of aromatic amines versus reactivity with p-benzoquinone 1183
thermodynamics, continuous, of the liquid-liquid equilibrium for systems containing petroleum fractions 908
thermodynamische Funktionen langkettiger höherer Acetylene 187
– Untersuchungen an Isomerisationsreaktion des Acetylacetones 1037
– Zustandsgrößen, Interpretation mit der Methode der Kreisprozesse 433
thermogravimetric methods, interaction of metal ion indicator eriochrome blue black B and calcium(II) on a 3A zeolite 1247
Thermolyse von 2-Methylazo-propen 1153
thermomolecular pressure differences, effective collision cross-section for polyatomic gases from transport 865
thionine-nitrilotriacetic acid system, use in photogalvanic cell for solar energy conversion 850
topological investigations of binary mixtures of non-electrolytes 817
Trajektorien-Studie der Chemisorption von Sauerstoff an der Ni(100)-Oberfläche 1169
trans-4-(ω-Cyanalkyl)cyclohexanol-derivaten in Lösung, NMR-Untersuchung, kristallin-flüssige Eigenschaften 977
transition metal-amine complexes, heterogeneous decomposition of hydrogen peroxide with 126
transport properties and thermomolecular pressure differences, effective collision cross-section for polyatomic gases from transport 865

trapping, energy, in enzyme catalysis 1

2,4,6-triphenyl-pyridine, methylation of, solvent effects 1240

Tropfenstrukturen, nematische, systematische Ableitung 196

UNIFAC-Modell, Vorausberechnung von Phasengleichgewichten und Mischungsenthalpien, in N,N-Formamid- und Dimethylsulfoxidsystemen 671

UV spectra of aniline and anilinium ion derivativs, effects of substituents, Hammett correlations 26
uncatalysed and Ruthenium(III) catalysed oxidation of mandelic acid by N-bromoacetamide 803

VLE calculations for polar mixtures, application of perturbation theory 472

– ternary data, prediction by the NRTL equation 731

velocity, nucleophilic reaction, effect of substituent functional groups 647

Virialkoeffizienten, zweite, im System Methanol–Benzene 705

viscosity of n-hexane vapour, temperature dependence and initial density dependence of 897

– of some alkali halides in water-acetamid mixtures 628

voltammetric study of Fe(III) complexes with salicylaldehyde semicarbazone 768

wäßrige Phasen bei überkritischen Temperaturen und hohen Drücken 1107

water-acetamid mixtures, viscosity of some alkali halides in 628

wechselstrompolarographische Adsorptionsuntersuchung von n-Octansäure 1011

Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen, Dynamik 306

Wilhelm Ostwald und die Perspektiven der Elektrochemie 356

Wilson-Gleichung, Beschreibung von Löslichkeitsgleichgewichten 137

^{129}Xe adsorbed on zeolites, NMR study 657

X-ray methods, interaction of metal ion indicator eriochrome blue black B and calcium(II) on a 3A zeolite 1247

ZSM-5, Normalkoordinatenanalyse zur Erklärung des Schwingungsverhaltens des Zeolithes 809

zeolite, interaction of metal ion indicator eriochrome blue black B and calcium(II) on 1247

zeolites and related catalysts, acidity of, highly resolved proton magnetic resonance 1073

–, NMR study of ^{129}Xe adsorbed on 657

–, correlation between OH valence vibration and ^1H n.m.r. chemical shifts of 178

Zeolithe ZSM-5, Normalkoordinatenanalyse zur Erklärung des Schwingungsverhaltens 809

–, kernmagnetische Resonanzuntersuchungen an 320

Zeolithkristallgröße, interkristalline Diffusion von Ethan in NaA-Zeolithen 1095

zirconium and tantalum, kinetic study of anodic oxidation of 201

Zustandsgrößen, thermodynamische, Interpretation mit der Methode der Kreisprozesse 433

zweite Virialkoeffizienten im System Methanol–Benzene 705

Autorenregister

Band 269 (1988)

Ackermann, W.-G. 1000, 1233
Aldaz, A. 971
Alonso, C. 65
Ameta, R. 850
Ameta, S. C. 813, 850
Arendt, P. 738
Ariel Fernández 1213
Ashmawy, F. M. 126

Bach, G. 561
Banerjee, S. P. 1247
Baranowski, B. 373, 585, 596
Barnes, R. M. 1162
Barru, A. H. 1137
Bartelt, H. 57
Baumann, H. 154, 785
Behari, K. 1041
Bekárek, S. 1147
Bekárek, V. 1147
Belousov, V. P. 689
Bich, E. 917
Bittrich, H.-J. 413, 879, 1194
Bjelica, L. J. 768
Budni, M. L. 145
Bülow, M. 1095
Bylicki, A. 731

Cañas, P. 971
Carius, W. 496
Caro, J. 1101
Chernov, A. A. 941
Choudary, L. V. 173, 839
Claus, P. 1153
Conrad, M. 181

Daga, K. 107
Dagar, S. 817
Dahiya, H. P. 817
Danielczyk, B. 137
Deepali Sharma 850
Dessau, L. 187
Deutscher, H.-J. 977
Dittmar, U. 794
Döpp, D. 832
Dubey, T. B. 850
Duo, R. 971

Ebeling, W. 1, 275
El-Sheikh, M. Y. 126
Elshafie, S. M. M. 647, 1048,
1240

Engels, S. 463
Ernst, H. 1073
Ertl, G. 306

Feix, G. 547
Figurski, G. 576, 1059
Folippov, V. K. 50
Fraissard, J. 657
Franck, E. U. 1107
Freude, D. 320
Freydank, H. 513, 603
Friedrich, St. 1260
Friesel, M. 585
Frölich, P. 696

Garcia, B. 26
Gautam, H. (Km.) 1041
Gierycz, P. 731
Girnus, W. 209
Goldanskii, V. I. 216
Goldhahn, R. 985
González-Caballero, F. 1137
González-Fernández, C. F.
1137
González-Velasco, J. 65
Grindberg, H. 13
Großmann, A. 1260
Gutzow, I. 753

Haberland, D. 501, 538
Hahn, R. 521
Hargittai, I. 331
Hass, D. 1131
Hassan, A. A. 832
Haupt, J. 463
Hauthal, H. G. 934
Hennig, R. 529
Hess, U. 81
Hölzer, W. 496
Horno Montijano, J. 1137
Hradetzky, G. 555

Ise, N. 345
Iskander, M. L. 1183
Ito, K. 345

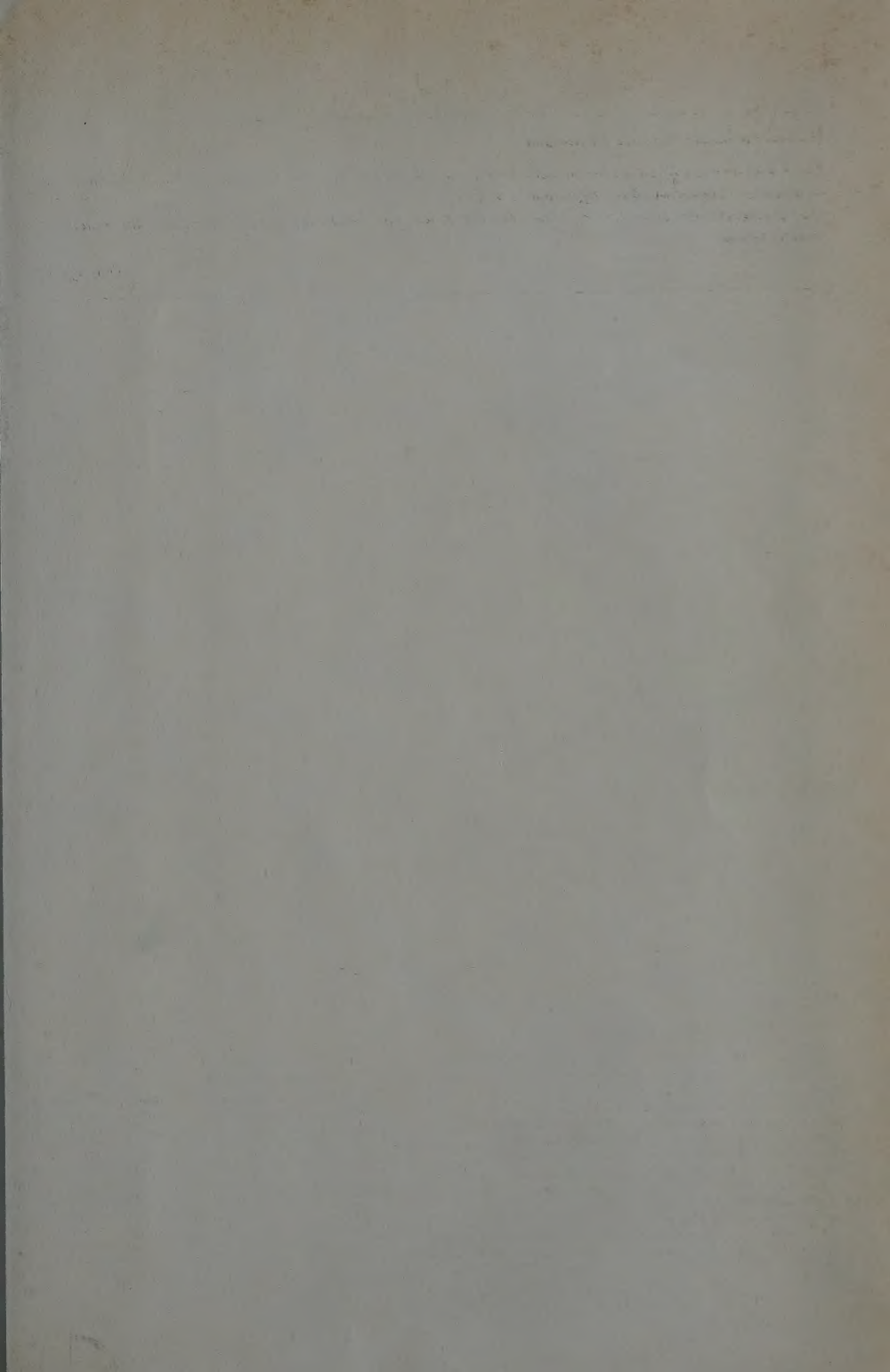
Jagannadham, V. 803
Jayadevappa, E. S. 145
Jenssen, M. 1
Jovanović, L. S. 768

Kalachandra, S. 8
Kalyani, G. 201
Kamalakkannan, M. 779
Kammer, H. W. 721
Kandlikar, S. 1253
Kannappan, A. 779
Kärger, J. 320, 1101
Kaur, H. 1025
Kawczyński, A. L. 596
Kehlen, H. 513, 785, 908
Kemnitz, E. 1131
Khan, J. A. 1253
Khandia, B. L. 813
Kietz, E. 616
Kishore, P. R. 173
Kistayya, T. 1253
Köhler, A. E. 33, 196
Komenda, J. 81
Kopinke, F.-D. 561
Koryta, J. 356
Kovačić, N. 1162
Kraft, M. 1233
Kramer, C.-R. 1121
Kramer, K. 794
Krause, K. 433
Kresse, H. 977
Krieg, R. 977
Kriegsmann, H. 178, 1030
Kruk, I. 161
Kühnemund, L. 57
Kümmel, R. 449
Kusminich, W. A. 696
Kuz'min, V. V. 216

Łajtar, L. 1053
Landsberg, R. 57
Lausch, H. 463
Leal, J. M. 26
Lempe, D. 603
Leovac, V. M. 768
Lichtenstein, W. 888
Linke, E. 1218
Lorenzo, M. S. 971
Löwdin, P.-O. 284
Lunden, A. 585

Mahl, B. S. 1025
Marcusson, P. 1169
Massanetz, J. 513
Mathes, D. 865
Matsuoka, H. 345

- Medien, H. A. A. 1183
 Megdiche, R. 794
 Mehta, R. K. 107
 Mentel, J. 538
 Messow, U. 433
 Millat, J. 191, 865, 917
 Mitzner, R. 97
 Möhle, L. 934
 Möller, E. 501
 Mollin, J. 1037
 Mourad, A.-F. E. 832
 Müller, E. 113
 Müller, H. 1169
- Naatz, T. 137
 Nagel, J. 191
 Nashed, S. 1183
 Navrátilová, J. 1037
 Neubert, H. 1011
 Neumann, A. 137
 Nimz, H. 865
 Nitzsche, R. 97
 Nochrin, V. I. 50
 Nour El-Din, A. M. 92, 832
- Oehme, K.-L. 496
 Ondruschka, B. 561
 Opel, G. 191, 705
 Opitz, C. 1169
 Osmanow, R. R. 1218
- Palaniappan, P. R. 779
 Pansa Reddy, A. 201
 Patz, R. 925
 Pavlát, F. 1147
 Pfeifer, H. 320
 Pfestorf, R. 576, 934
 Pick, J. 413
 Pietsch, R. 705
 Pigłowski, J. 721
- Plantikow, A. 865
 Pohle, W. 1228
 Pohlmann, L. 1260
 Pousa, J. L. 13
- Quitze, K. 433, 934
- Raczyński, W. 596
 Radeglia, R. 652
 Rao, J. V. 173, 839
 Rao, K. R. K. 839
 Rasch, G. 1201
 Rätzsch, M. T. 785, 908, 925
 Reddy, P. G. 1253
 Rodrigues, L. F. T. G. 879
 Röppischer, H. 985
 Rudakoff, G. 441, 496
 Růžicka, V. Jr. 603, 908
 Rzanny, R. 496
- Sadowskik, G. 908
 Saksena, A. R. 1223
 Salem, I. A. 126
 Sastry, K. S. 201
 Saumann, P. 81
 Scherzer, K. 521, 1153
 Schmelzer, J. 529, 633, 671, 753
 Schnurpfeil, D. 794
 Schröter, O. 496
 Schubert, H. 572
 Sharma, S. 107
 Shutin, S. G. 689
 Singh, P. P. 817
 Sivrastava, M. M. 169
 Slanina, Z. 76
 Smola, T. 1194
 Sokołowski, S. 1053
 Soloweitschik, W. 472
 Sonnefeld, J. 441
 Sorarrain, O. M. 13
- Souaya, E. R. 1017
 Spangenberg, H.-J. 187
 Spindler, H. 1000, 1233
 Srivastava, S. N. 169
 Srivastava, S. 169
 Staroske, J. 572
 Strehlow, T. 897
 Struve, P. 1095
 Sühnel, K. 713
- Tobisch, S. 1201
 Troe, J. 403
 Tschikin, G. A. 696
- Uhlig, E. 364
 Uschakow, D. F. 481
- Vaidya, V. K. 813
 Venkatacharyulu, P. 173, 839
 Venkateshwarlu, S. 803
 Vogel, E. 897, 917
 Vogelsberger, W. 441
 Volke, K. 1011
 Vonau, W. 472
- Wachowski, L. 743
 Walther, P. 809
 Wawrzeńczyk, M. 993
 Williams, R. J. P. 387
 Winkelmann, G. 1218
 Winkelmann, J. 472
 Winzer, A. 481
 Wobst, M. 555
 Woldan, M. 628
 Woldt, B. 696
 Worch, E. 449
- Zaki, A. B. 126
 Zibrowius, B. 1101
 Zimmermann, G. 561
 Zschunke, A. 977



Hinweis für unsere Bezieher im Ausland

Um Lieferverzögerungen zu vermeiden, bitten wir alle unsere Kunden mit befristetem Abonnement um rechtzeitige Erneuerung Ihrer Bestellung für 1990.

Dieser Hinweis gilt nicht für Bezieher, die die Zeitschrift „Standing Order“ oder „Bis auf Widerruf“ bestellt haben.

Der Verlag

Verantwortlich für die Schriftleitung: Prof. Dr. W. Ebeling, Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin, DDR-1040, und Prof. Dr. W. Schirmer, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199 / Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Sternwartenstraße 8, Leipzig, DDR-7010, Fernruf 29 31 58/59. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1339 vom Presseamt beim Vorsitzenden des Ministerrates der Deutschen Demokratischen Republik.

Printed in the German Democratic Republic.

Satz und Druck: INTERDRUCK Graphischer Großbetrieb Leipzig, Betrieb der ausgezeichneten Qualitätsarbeit, III/18/97 Leipzig, DDR-7010.

Artikel-Nr. (EDV) 17923

Jahresbezugspreis Ausland DM 240,- Einzelheftpreis Ausland DM 40,-

Die Bezugspreise für das Ausland gelten ausschließlich Mehrwertsteuer, Verpackung und Versand.

0 1 100

Inhalt

A. HAUSER and D. DEMUS: Order Parameters and Molecular Polarizabilities of Nematic Liquid Crystals. With 8 Fig. and 1 Tab. (Received 15. 2. 89)	1057
E. GEY, S. WIEGRATZ und B. ONDRUSCHKA: Struktur und Eigenschaften isomerer C_6H_5 -Radikale. Mit 2 Abb. und 2 Tab. (Eing. 31. 5. 88)	1067
CH. VOGEL, R. WOLFF und R. RADEGLIA: Zur semiempirischen Interpretation der Anisotropie des ^{29}Si -NMR-Abschirmungstensors in Silicaten. Mit 9 Abb. und 1 Tab. (Eing. 4. 5. 88)	1073
A. MYLONA, J. NIKAKAVOURAS and I. M. TAKAKIS: Solute Concentration and Solvent Effects on the Salicylaldehyde Excitation Spectrum. With 2 Fig. (Received 8. 5. 87; in rev. version 18. 4. 88)	1086
M. HANS, J. IMRICH, F. BARNIKOL, H. REINKE, G. SUCHAR, P. KRISTIAN und H. DEHNE: Struktur-analytische Untersuchungen an Folgeprodukten aus Sulfonamiden VI [1] – Kinetische Untersuchungen zur Reaktion von N-Arylsulfonyl-iminothiokohlensäuremethylesterchloriden mit aliphatischen Aminen. Mit 3 Abb. und 5 Tab. (Eing. 23. 3. 88; in rev. Fassg. 26. 6. 88)	1089
C. RILEY, J. K. BAIRD, T. A. BARR and W. B. MCKNIGHT: Consideration of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ as an Energy Transfer Source for a Chemical Laser. With 1 Fig. (Received 17. 10. 88)	1098
S. ENGELS, J. HAUPT, V. HOPPE, H. LAUSCH und G. MARX: Zur Wirkung von Metallkomponenten auf die acide Funktion von Reformingkatalysatoren. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 14. 3. 88; in rev. Fassg. 5. 12. 88)	1105
Z. SOKOŁOWSKA: On the Physical Adsorption on Geometrically and Energetically Heterogeneous Solid Surfaces. With 4 Fig. (Received 1. 12. 87)	1113
W. RUDOLPH und S. SCHÖNHERR: Raman- und infrarotspektroskopische Untersuchungen an konzentrierten Aluminiumsalzlösungen. I. Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung des Hexaquoaluminium(III)-komplexions. Mit 9 Abb. und 4 Tab. (Eing. 4. 5. 88)	1121
R. PFESTORF, A. SCHÜMICHEN und K. QUITZSCH: Kalorische Exzeßcharakteristik flüssiger Nicht-elektrolytssysteme. VI. Experimentelle Bestimmung und Vorausberechnung mittlerer molarer Mischungsenthalpien von Systemen der Art n-Alkylamin/BTX-Aromat. Mit 6 Abb. und 5 Tab. (Eing. 14. 4. 88; in rev. Fassg. 7. 6. 88)	1135
E. VOGEL, T. STREHLOW, J. MILLAT und W. A. WAKEHAM: On the Temperature Function of the Viscosity of Nitrogen in the Limit of Zero Density. With 3 Fig. and 2 Tab. (Received 20. 4. 88)	1145
F. M. BASSIOUNI and A. M. HAFEZ: Methanol-Water System. Dielectric Constant, Molar Polarization, Dipole Moment and Relaxation Time. With 6 Fig. and 4. Tab (Received 27. 4. 87; in rev. version 4. 9. 87)	1153
J. DITTRICH, I. M. GANSHINA, G. N. MANSUROV und O. A. PETRII: Untersuchungen der Adsorption organischer Verbindungen an Platin- und Goldelektroden mit Hilfe der Oberflächenleitung. Mit 6 Abb. (Eing. 28. 8. 87; in rev. Fassg. 31. 5. 88)	1162
R. SCHNOOR: The Influence of Liquid Junction Potentials on Potentiometric Determination of the Activity Coefficient of In^{3+} Ion in Concentrated Aqueous Perchlorate Solutions. With 4 Fig. and 2 Tab. (Received 23. 6. 87; in rev. version 3. 6. 88)	1169
M. A. MOUSA, E. M. DIFALLAH, A. F. SHAABAN and M. M. AZAB: Solvolysis Rates in Mexed Organic Solvents: II. Kinetics of Dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-diphenylethane by Base in Methanol/Isopropanol Mixed Solvents. With 5 Fig. and 2 Tab. (Received 15. 10. 86; in rev. version 8. 9. 87)	1177
E. SAUER, G. SCHOPF, K. CZARNETZKI und J. BENDIG: Zum Substituenteneinfluß auf die UV-VIS-spektroskopischen Eigenschaften von Mono- und Bisaziden. Mit 7 Abb. und 1 Tab. (Eing. 9. 6. 88)	1185

DATE DUE

UIC 3-DAYS

AUG. 30 1990

UIC 3-DAYS

DEC 21 1990

UIC 3-DAYS DEC 20 '90